

1915.

No. 20.

PERIODICAL ROOM
RECEIVED

DEC 9 1915

530.5
4593
P6

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 48. Heft 4.

DER GANZEN REIHE 353. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT VIER TAFELN.



LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.

(Ausgegeben am 9. November 1915.)

Inhalt.

	Seite
1. W. Voigt. Über sekundäre Wirkungen bei piezoelektrischen Vorgängen, insbesondere im Falle der Drillung und Biegung eines Kreiszylinders	433
2. Joseph Fassbinder. Die Leitung des elektrischen Stromes in Äthyläther.	449
3. E. A. Holm. Über eine modifizierte Fassung der Hypothese der molekularen Unordnung und des Äquipartitionsgesetzes der kinetischen Energie	481
4. R. Gans. Die Koerzitivkraft von Stahl und Eisen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur	514
5. A. Landé. Die Beugung endlicher Wellenzüge an einer Halbebene	521
6. T. Retschinsky. Über die elektromagnetische und spektrale Analyse der Kanalstrahlen. (Hierzu Tafel IX—XII.)	546

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.





ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 48.

1. *Über sekundäre Wirkungen
bei piezoelektrischen Vorgängen, insbesondere im
Falle der Drillung und Biegung eines Kreis-
zylinders;
von W. Voigt.*

1. Bei verschiedenen Gelegenheiten¹⁾ habe ich betont, daß die Darstellung, die ich einigen Problemen der piezoelektrischen Erregung und Deformation gegeben habe, nur eine erste Annäherung darstellt, die allerdings nach möglichen Abschätzungen der erreichbaren Genauigkeit der Messungen bereits entsprechen dürfte. In der Tat: die mechanische Einwirkung auf einen azentrischen Kristall erregt nicht nur *direkt* ein elektrisches Moment, sondern auch *indirekt*, insofern in dem erregten Kristall sekundäre piezoelektrische Spannungen auftreten, und diese einen weiteren Anteil zum Moment bewirken. Ähnlich wird ein Kristall, der in ein elektrisches Feld gebracht wird, nicht nur *primär* durch dieses deformiert; die Deformation wird vielmehr von der Erregung eines piezoelektrischen Momentes begleitet, und die damit gegebene elektrische Verteilung liefert ein *sekundäres* Feld, das sich mit dem ursprünglichen verbindet. Dabei ist je nicht nur für das primäre, sondern auch für das sekundäre Feld die dielektrische Influenz in Rechnung zu setzen.

Die Verhältnisse sind also ganz analog denen, die bei den eigentlichen Problemen der magnetischen und der dielektrischen Influenz von Kristallen vorliegen, und es hat unzweifelhaft ein theoretisches und praktisches Interesse, die geschilderten Vorgänge einer strengen Analyse zu unterwerfen. Eine solche Analyse ist nun aber gerade in den wichtigsten früher beobachteten Fällen — denjenigen parallelepipedischer Präparate, von denen ein Flächenpaar leitende Belegungen trägt —

1) Vgl. insbesondere W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, p. 915. Leipzig 1910.

kaum durchführbar wegen der komplizierten Natur der sekundären Spannungen und Felder. Sie bietet dagegen keinerlei Schwierigkeiten in dem kürzlich von mir neu bearbeiteten Falle¹⁾ der Drillung und Biegung eines Kreiszylinders. Ich werde sie demgemäß im folgenden entwickeln.

Bezeichnen P_1, P_2, P_3 die Komponenten des dielektrischen Momentes, $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3$ diejenigen des elektrischen Feldes für ein beliebig gegen den Kristall orientiertes Koordinatensystem, und sind x_x, \dots, x_y die Deformationsgrößen, auf dasselbe System bezogen, so lauten die allgemeinen Ansätze für die piezoelektrische Erregung:

$$(1) \quad \begin{cases} P_1 = e_{11}' x_x + \dots + e_{16}' x_y + \eta_{11}' \mathcal{E}_1 + \eta_{12}' \mathcal{E}_2 + \eta_{13}' \mathcal{E}_3, \\ P_2 = e_{21}' x_x + \dots + e_{26}' x_y + \eta_{21}' \mathcal{E}_1 + \eta_{22}' \mathcal{E}_2 + \eta_{23}' \mathcal{E}_3, \\ P_3 = e_{31}' x_x + \dots + e_{36}' x_y + \eta_{31}' \mathcal{E}_1 + \eta_{32}' \mathcal{E}_2 + \eta_{33}' \mathcal{E}_3. \end{cases}$$

Dabei sind die e_{hk}' die *piezoelektrischen Konstanten*, die η_{hk}' die allgemeinen *Elektrisierungszahlen* für den Kristall, und es gilt $\eta_{kh}' = \eta_{hk}'$. Der obere Index ' soll andeuten, daß sie beide auf das *beliebig* orientierte Koordinatenkreuz bezogen sind, während die Symbole η_{hk} und e_{hk} für das durch Symmetrieeigenschaften ausgezeichnete *Hauptachsensystem* vorbehalten werden sollen. Die erregten dielektrischen Momente zerfallen nach den Formeln in einen auf der Deformation und einen auf der Influenzwirkung des Feldes beruhenden Anteil.

Die allgemeinen Spannungs- oder Druckkomponenten $\mathcal{E}_x, \dots, \mathcal{E}_y$ in dem Kristall sind gegeben durch

$$(2) \quad \mathcal{E}_x = -(c_{11}' x_x + \dots + c_{16}' x_y) + e_{11}' \mathcal{E}_1 + e_{21}' \mathcal{E}_2 + e_{31}' \mathcal{E}_3 \text{ usf.}$$

Hierin stellen die c_{hk}' die auf das willkürliche Koordinatensystem bezüglichen *Elastizitätskonstanten* des Kristalles dar. Die Spannungen zerfallen hiernach gleichfalls in einen elastischen und einen piezoelektrischen Anteil.

Löst man die Formeln (2) nach den Deformationsgrößen auf, so gelangt man zu

$$(3) \quad x_x = -(s_{11}' \mathcal{E}_x + \dots + s_{16}' \mathcal{E}_y) + d_{11}' \mathcal{E}_1 + d_{21}' \mathcal{E}_2 + d_{31}' \mathcal{E}_3 \text{ usf.,}$$

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1915, p. 119; Ann. d. Phys. 48, p. 145. 1915. Zitate von Formeln aus dieser früheren Arbeit werden weiterhin durch ein beige-setztes I von Zitaten aus der vorliegenden Arbeit unterschieden werden.

wobei die s_{hk}' die elastischen, die d_{hk}' die piezoelektrischen Moduln des Kristalles sind. Wir notieren uns, daß gilt

$$(4) \quad d_{jk}' = \sum_h e_{jh}' s_{hk}', \quad e_{jh}' = \sum_k d_{jk}' c_{hk}'.$$

Mit Hilfe der Formeln (3) kann man nun auch, was für unsere Zwecke bequem ist, in dem System (1) die Deformationsgrößen durch die Spannungskomponenten ersetzen und erhält damit

$$(5) \quad P_1 = -(d_{11}' \mathcal{E}_x + \dots + d_{16}' \mathcal{E}_y) + f_{11}' \mathcal{E}_1 + f_{12}' \mathcal{E}_2 + f_{13}' \mathcal{E}_3 \text{ usw.},$$

wobei gesetzt ist

$$(6) \quad \sum_h e_{ih}' d_{jh}' + \eta_{ij}' = f_{ij}'.$$

Um das ganze Rüstzeug für die Lösung unserer Aufgabe zu erhalten, hat man mit diesen speziellen Beziehungen der Piezoelektrizität noch die allgemeinen Gleichungen der Elektrostatik und der Elastizitätslehre zu kombinieren. In den letzteren treten jetzt die $\mathcal{E}_x, \dots, \mathcal{E}_y$ vollständig an Stelle der speziellen in der Elastizitätstheorie maßgebenden (rein elastischen) Spannungen X_x, \dots, X_y .

2. Für die Potentialfunktion des längs seiner Achse Z homogen dielektrisch erregten Zylinders behalten wir den Ausdruck I (1) der vorigen Arbeit bei und schreiben ihn nach I (2)

$$(7) \quad \begin{cases} \varphi = \frac{\partial J'}{\partial x} + \frac{\partial J''}{\partial y}, & \text{bei} \\ J' = \int P_1 \ln(r^2) dq_0, & J'' = \int P_2 \ln(r^2) dq_0. \end{cases}$$

r ist dabei die Entfernung des Flächenelementes dq_0 der XY -Ebene an der Stelle x_0, y_0 bzw. p_0, χ_0 von dem Aufpunkt an der Stelle x, y bzw. p, χ ; P_1 und P_2 bezeichnen die dielektrischen Momente nach den transversalen Achsen X und Y . Der Wert φ ist jetzt für einen Punkt innerhalb des Zylinders zu berechnen (φ).

Die piezoelektrischen Momente P_1 und P_2 nach X und Y stellen wir gemäß I (5) dar durch

$$(8) \quad P_1 = A_0' + \sum (A_n' \cos n\chi_0 + B_n' \sin n\chi_0), \quad P_2 = A_0'' + \dots,$$

wobei die A und B Funktionen von p_0 sind, und die Summen über $1 \leq n \leq \infty$ erstreckt werden.

Wenden wir für $\ln(r^2)$ die Reihen I(4) an, so ist, um die Integrale J' und J'' für einen inneren Punkt auszuführen, die Integration über p_0 in zwei Teile $0 < p_0 < p$ und $p < p_0 < R$ zu zerlegen. Der erstere Teil von J' und J'' stimmt je mit dem in der früheren Arbeit allein benutzten mit Hilfe von I(4¹) berechneten Ausdruck überein; nur ist jetzt die obere Grenze der Integration p statt früher R , also auch zu setzen

$$(9) \quad \int_0^p A_n' p_0^{n+1} dp_0 = A_n', \quad \int_0^p B_n' p_0^{n+1} dp_0 = B_n', \dots$$

Der zweite Teil ist mit Hilfe der Reihe I(4²) für $\ln(r^2)$ zu berechnen, welche $p < p_0$ voraussetzt. Kürzt man ab

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_p^R A_0' p_0 \ln(p_0^2) dp_0 &= \mathfrak{A}_0', \dots \\ \int_p^R \frac{A_n' dp_0}{p_0^{n-1}} &= \mathfrak{A}_n', \quad \int_p^R \frac{B_n' dp_0}{p_0^{n-1}} = \mathfrak{B}_n', \dots \end{aligned} \right.$$

so erhält man schließlich für innere Punkte gültig

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} J_i' &= 2\pi \left\{ A_0' \ln(p^2) - \sum \frac{1}{h p^h} (A_h' \cos h\chi + B_h' \sin h\chi) \right. \\ &\quad \left. + \mathfrak{A}_0' - \sum \frac{p^h}{h} (\mathfrak{A}_h' \cos h\chi + \mathfrak{B}_h' \sin h\chi) \right\}, \end{aligned} \right.$$

dazu analog J_i'' . Hierin sind aber jetzt alle $A, B, \mathfrak{A}, \mathfrak{B}$ Funktionen von p .

Für $A_n' = a_n' p_0^n$, $B_n' = b_n' p_0^n$, ... wird speziell

$$(12) \quad A_n' = \frac{a_n' p^{2(n+1)}}{2(n+1)}, \quad B_n' = \frac{b_n' p^{2(n+1)}}{2(n+1)}, \dots$$

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{A}_0' &= \frac{1}{2} a_0 [R^2 (\ln(R^2) - 1) - p^2 (\ln(p^2) - 1)], \\ \mathfrak{A}_n' &= \frac{1}{2} a_n' (R^2 - p^2), \quad \mathfrak{B}_n' = \frac{1}{2} b_n' (R^2 - p^2), \dots \end{aligned} \right.$$

Hieraus folgt bis auf eine irrelevante additive Konstante

$$(14) \quad J_i' = \pi \left\{ a_0 p^2 - \sum p^h \left(\frac{R^2}{h} - \frac{p^2}{h+1} \right) (a_h' \cos h\chi + b_h' \sin h\chi) \right\}$$

und analog J_i'' .

Setzt man dies in die Formel (7¹) für φ ein, so resultiert schließlich für das innere Potential allgemein

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_i &= \pi \left\{ 2p(a'_0 \cos \chi + a''_0 \sin \chi) \right. \\ &\quad - \sum (R^2 p^{h-1} - p^{h+1}) [(a'_h + b''_h) \cos (h-1)\chi \\ &\quad \quad \quad + (b'_h - a''_h) \sin (h-1)\chi] \\ &\quad \left. + \sum \frac{p^{h+1}}{h+1} [a'_h - b''_h] \cos (h+1)\chi + (b'_h + a''_h) \sin (h+1)\chi \right\}. \end{aligned} \right.$$

In dem speziellen, uns besonders interessierenden Fall, daß P_1 und P_2 lineäre Funktionen der Querkordinaten sind, verschwinden alle a_h und b_h mit Ausnahme von $h=1$, und der vorstehende Ausdruck reduziert sich, falls man unter Fortlassung der unteren Indizes $_1$ an den a und b schreibt:

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} P_1 &= a' x + b' y = p(a' \cos \chi + b' \sin \chi), \\ P_2 &= a'' x + b'' y = p(a'' \cos \chi + b'' \sin \chi), \end{aligned} \right.$$

auf

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_i &= \pi \left\{ - (R^2 - p^2)(a' + b') \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} p^2 [(a' - b'') \cos 2\chi + (a'' + b') \sin 2\chi] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Für die Feldkomponenten \mathfrak{E}_1 und \mathfrak{E}_2 im Innern des Zylinders folgt hieraus

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} -\mathfrak{E}_1 &= \pi \{ x(3a' + b'') + y(a'' + b') \}, \\ -\mathfrak{E}_2 &= \pi \{ y(a' + 3b') + x(a'' + b') \}. \end{aligned} \right.$$

Diese Resultate gelten für den „freien“ Zylinder. Ist der Zylinder, wie bei absoluten Bestimmungen von Parameterwerten angezeigt, mit leitenden Belegungen der Mantelfläche versehen, die auf dem Potential Null erhalten werden, so kommt zu dem Potential der direkten piezoelektrischen Erregung der Zylindersubstanz noch dasjenige der in den Belegungen influenzierten Ladung. Die Dichte σ_0 dieser Ladung ist nach I(16) gegeben durch

$$(19) \quad \sigma_0 = \frac{1}{2} R [(a' - b'') \cos 2\chi + (a'' + b') \sin 2\chi],$$

ihr Potential φ'_i auf einen Punkt im Innern des Zylinders berechnet sich zu

$$(20) \quad \varphi'_i = -\frac{1}{2} \pi p^2 [(a' - b'') \cos 2\chi + (a'' + b') \sin 2\chi].$$

Das Gesamtpotential von Zylinder und Belegung wird somit sehr einfach zu

$$(21) \quad \varphi_i + \varphi'_i = -\pi (R^2 - p^2) (a' + b'')$$

und liefert die Komponenten

$$(22) \quad -\mathfrak{E}_1 = 2\pi x(a' + b''), \quad -\mathfrak{E}_2 = 2\pi y(a' + b'');$$

das bezügliche Feld hat also rotatorische Symmetrie.

3. Wie schon am Ende von § 1 bemerkt, haben die Spannungen und Deformationen den allgemeinen elastischen Gleichungen zu genügen, die hier nicht reproduziert werden sollen. Es genüge, daran zu erinnern, daß bei dem rein elastischen Problem der Drillung und Biegung eines Kreiszylinders von beliebiger Orientierung gegen den Kristall alle Bedingungen durch die Annahme von in den Querkordinaten lineären und in der Längskordinate konstanten Ausdrücken für Spannungen und Deformationen erfüllt werden.¹⁾ Da nun Deformationen von einem solchen Gesetz *primär* elektrische Momente von gleicher Natur bewirken, und da nach § 2 derartige Momente in dem Kreiszylinder (sei er nun frei oder mit Belegungen versehen) auch Feldkomponenten hervorrufen, die in den Querkordinaten lineär und von der Längskordinate unabhängig sind, so kann man versuchen, auch das Problem der Drillung und Biegung bei Berücksichtigung der piezoelektrischen Vorgänge durch nur in x und y lineäre Ansätze zu lösen.

Im Falle der Drillung durch ein Moment N genügen wir den elastischen Bedingungen durch die Werte

$$(23) \quad \Xi_x = H_y = Z_x = \Xi_y = 0, \quad H_z = -\frac{2Nx}{\pi R^4}, \quad Z_z = \frac{2Ny}{\pi R^4},$$

wobei R den Radius des Zylinders bezeichnet. Trägt man diese Werte und dazu die durch (16) und (18) gegebenen in (5) ein und setzt die Faktoren von x bzw. von y auf beiden Seiten einander gleich, so gelangt man zu den Formeln

$$(24) \quad \begin{cases} a' + \pi f_{11}'(3a' + b'') + \pi f_{12}'(a'' + b') = \frac{2Nd_{14}'}{\pi R^4}, \\ b' + \pi f_{11}'(a'' + b') + \pi f_{12}'(a' + 3b'') = -\frac{2Nd_{16}'}{\pi R^4}, \\ a'' + \pi f_{21}'(3a' + b'') + \pi f_{22}'(a'' + b') = \frac{2Nd_{24}'}{\pi R^4}, \\ b'' + \pi f_{21}'(a'' + b') + \pi f_{22}'(a' + 3b'') = -\frac{2Nd_{26}'}{\pi R^4}. \end{cases}$$

1) Vgl. z. B. meine „Kristallphysik“, p. 617 ff.

Aus ihnen sind die Werte a' , b' , a'' , b'' zu berechnen, die, in (16) eingesetzt, die Lösung des piezoelektrischen Problems liefern.

Die Formeln (24) gelten für den freien Zylinder, wie er z. B. von Hrn. Röntgen der Beobachtung unterzogen worden ist. Für den mit leitenden und auf dem Potential Null erhaltenen Belegungen versehenen Zylinder, wie ihn gemäß der früheren Arbeit Dr. Freedericksz nach meiner Anleitung beobachtet hat, sind an Stelle der Ausdrücke (18) diejenigen (22) für die Feldkomponenten in (5) einzusetzen. Man gelangt so zu den Beziehungen

$$(25) \quad \begin{cases} a' + 2\pi f_{11}'(a' + b') = \frac{2Nd_{14}'}{\pi R^4}, \\ b' + 2\pi f_{12}'(a' + b') = -\frac{2Nd_{15}'}{\pi R^4}, \\ a'' + 2\pi f_{21}'(a' + b'') = \frac{2Nd_{24}'}{\pi R^4}, \\ b'' + 2\pi f_{22}'(a' + b'') = -\frac{2Nd_{25}'}{\pi R^4}. \end{cases}$$

Hier ist die definitive Berechnung der a' , b' , a'' , b'' sehr einfach, da aus der ersten und letzten Formel sogleich die Beziehung folgt

$$(26) \quad a' + b'' = \frac{2N(d_{14}' - d_{25}')}{\pi R^4(1 + 2\pi(f_{11}' + f_{22}'))}.$$

Die so zu gewinnenden Ausdrücke für a' , b' , a'' , b'' zeigen, daß (auf den ersten Blick überraschend) auch der ringsum mit auf dem Potential Null erhaltenen Belegungen bedeckte Kreiszyylinder bei der Drillung im allgemeinen sekundäre Wirkungen aufweist. Das hierzu nach (5) erforderliche innere elektrische Feld \mathcal{E} entsteht dadurch, daß die in den Belegungen influenzierte Ladung die Wirkung der piezoelektrischen Momente zwar für Punkte des Außenraumes kompensiert, nicht aber für solche im Innern. Dies erkennt man leicht, wenn man die mit den Momenten P_1 und P_2 äquivalente räumliche und Oberflächenladung betrachtet. Für die bezüglichen Dichten ϱ und σ gilt nämlich wegen (16)

$$(27) \quad \begin{cases} -\varrho = \frac{\partial P_1}{\partial x} + \frac{\partial P_2}{\partial y} = a' + b'' \\ +\sigma = \frac{P_1 \bar{x} + P_2 \bar{y}}{R} = \frac{1}{2}R[(a' + b'') \\ + (a' - b'')\cos 2\chi + (a'' + b'')\sin 2\chi]. \end{cases}$$

Der durch die beiden variablen Terme bestimmte Anteil von σ wird sowohl für innere als für äußere Punkte durch die in den Belegungen influenzierte und durch (19) gegebene Dichte σ_0 kompensiert. Der konstante Anteil von σ wird aber durch ϱ nur für äußere, nicht aber für innere Punkte neutralisiert; daß gerade seine Wirkung in den Ausdrücken (25) zur Geltung kommt, wird durch das hier wie dort auftretende Parameteraggregat $(a' + b'')$ signalisiert.

Im übrigen mag an die Systeme (24) und (25) noch die folgende allgemeine Bemerkung angeschlossen werden. Die sekundären Wirkungen bei der piezoelektrischen Erregung werden durch die Parameter (6)

$$(28) \quad f_{ij}' = \sum_h e_{ih}' d_{jh}' + \eta_{ij}'$$

gemessen, die nebeneinander die piezoelektrischen Parameter und die Elektrisierungszahlen enthalten. Dies gibt Veranlassung zu einer Abschätzung der Einflüsse der eigentlichen sekundären Piezoeffekte einer- und des Influenzvorganges andererseits.

Die piezoelektrischen Moduln d_{hk}' scheinen nach der Erfahrung¹⁾ im allgemeinen mäßige Vielfache von 10^{-8} , die Konstanten e_{hk}' ebensolche von 10^{+4} zu sein; die Summen in den f_{ij}' werden also die Ordnung 10^{-3} in der Regel nicht übersteigen. Viel größer sind die Elektrisierungszahlen η_{ij}' , die mit den allgemeinen Dielektrizitätskonstanten ϵ_{ij}' durch die Beziehungen

$$(29) \quad \eta_{jj}' = (\epsilon_{jj}' - 1)/4\pi, \quad \eta_{ij}' = \epsilon_{ij}'/4\pi$$

verbunden sind. Die η_{jj}' insbesondere halten sich im allgemeinen in der Nähe von $1/3$. Demgemäß ist es auch nicht zulässig, die Formeln (24) — wie offenbar nahe liegt — durch Annäherung aufzulösen.

Man möchte nach diesen Überlegungen auf einen ganz überwiegenden Einfluß der Influenz- über die sekundären Piezoeffekte und auf enorme Größe der ersteren schließen. Ein solcher Schluß würde aber irrig sein. Der Beobachtung ist nicht direkt das elektrische Moment P zugänglich, sondern das darauf beruhende elektrische Feld \mathcal{E}_a im Außenraume.

1) Vgl. dazu die Zusammenstellung in meiner „Kristallphysik“, p. 868ff.

Es läßt sich zeigen, daß die auf der Influenz beruhenden Anteile am Feld unmerklich klein sein können, trotz beträchtlicher Größe des entsprechenden Anteiles am Moment.

4. Um diese Verhältnisse übersichtlich darzustellen, wollen wir den Fall eines armierten Zylinders, der für quantitative Bestimmungen allein in Betracht kommt, noch etwas verfolgen, also an die einfacheren Formeln (25) und (26) anknüpfen. Kürzen wir ab

$$(30) \quad 2\pi(d'_{14} - d'_{25})/(1 + 2\pi(f'_{11} + f'_{22})) = F,$$

so liefern uns diese Formeln, zusammen mit (16),

$$(31) \quad \begin{cases} P_1 = \frac{2N}{\pi R^4} [(d'_{14} - Ff'_{11})x - (d'_{15} + Ff'_{12})y], \\ P_2 = \frac{2N}{\pi R^4} [(d'_{24} - Ff'_{11})x - (d'_{25} + Ff'_{22})y]. \end{cases}$$

Dabei messen die in F multiplizierten Glieder die sekundären Effekte.

Man erkennt einerseits, daß alle Kristalltypen und Orientierungen des Kreiszylinders, für welche $d'_{14} - d'_{25} = 0$ wird, sekundäre Effekte überhaupt nicht zulassen, da für solche eben F verschwindet. Man sieht aber auch andererseits leicht, daß von den in f'_{11} und f'_{22} multiplizierten Termen der absolute Wert für die beobachtbaren Erscheinungen keine Rolle spielt, diese letzteren vielmehr nur von der Differenz $f'_{11} - f'_{22}$ abhängen. Jene Terme geben nämlich zu P_1 und P_2 Anteile, die man schreiben kann:

$$P_1^0 = -\frac{NFx}{\pi R^4} ((f'_{11} + f'_{22}) + (f'_{11} - f'_{22})),$$

$$P_2^0 = -\frac{NFy}{\pi R^4} ((f'_{11} + f'_{22}) - (f'_{11} - f'_{22})).$$

Die in $f'_{11} + f'_{22}$ multiplizierten Glieder stellen aber radiale Momente von rings um die Zylinderachse konstanter Größe dar, und solche können auf äußere Punkte keine Wirkung üben. Demgemäß wird die gesamte sekundäre Wirkung auf äußere Punkte allein bedingt durch die Glieder

$$(32) \quad \begin{cases} P'_1 = -\frac{NF}{\pi R^4} [(f'_{11} - f'_{22})x + 2f'_{12}y], \\ P'_2 = -\frac{NF}{\pi R^4} [2f'_{21}x - (f'_{11} - f'_{22})y]. \end{cases}$$

Nach der Bedeutung (28) der f_{ij}' treten also die Elektrisierungszahlen η_{ij}' in P_1'' und P_2'' nur in den Verbindungen

$$\eta_{11}' - \eta_{22}' \text{ und } \eta_{12}' = \eta_{21}'$$

auf, die von der Größenordnung der *Unterschiede* zwischen den Hauptelektrisierungszahlen η_1, η_2, η_3 sind. Damit ist erwiesen, daß allgemein die an einem gedrehten Kreiszyylinder beobachtbaren sekundären Influenzwirkungen nicht von den absoluten Werten der Elektrisierungszahlen abhängen. Beiläufig sei noch daran erinnert, daß in den Fällen, wo die Querachsen X und Y in Symmetrieachsen der dielektrischen Influenz liegen, $\eta_{12}' = \eta_{21}'$ verschwindet und η_{11}', η_{22}' zu Hauptelektrisierungszahlen werden. Sind die letzteren untereinander gleich — wie dies bei regulären Kristallen für jede Orientierung des Zylinders gilt —, so fallen die auf Influenz beruhenden sekundären Wirkungen völlig aus.

Welche Anteile die sekundären Momente (32) übrigens zu beobachtbaren Wirkungen des gedrehten Kreiszyinders beitragen, ist ohne neue Rechnung angebbar, da diese Anteile die Form $P_1'' = a'x + b'y$, $P_2'' = a''x + b''y$ besitzen, von der die ganze Entwicklung der vorigen Arbeit ausgeht. Man braucht z. B. nur die Werte a', b', a'', b'' , welche die Formeln (32) liefern, in I (16) einzusetzen, um die Beträge der Ladungen zu berechnen, die sekundär in den Belegungen des Zylinders entstehen.

Um ganz direkte Beziehungen zu beobachteten Verhältnissen zu gewinnen, seien noch die Parameterwerte für den Fall jener dreier Zylinder von Bergkristall zusammengestellt, die mit ihren Achsen bzw. in die kristallographische Hauptachse, oder eine Nebenachse, oder in die zu beiden normale Richtung fallen, und auf die sich die vorige Arbeit bezieht.

Im ersten Falle lauten die Systeme der piezoelektrischen Konstanten und Moduln e_{hk}' und d_{hk}' in den beiden ersten Reihen von (1) und (5):

$$\begin{array}{cccccc} e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{14} & 0 & 0, & d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0, \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{14} & 0, & 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11}. \end{array}$$

Somit gilt in (30) und (32)

$$\begin{array}{l} e_{14}' = e_{14}, \quad e_{15}' = 0, \quad e_{24}' = 0, \quad e_{25}' = -e_{14}, \\ d_{14}' = d_{14}, \quad d_{15}' = 0, \quad d_{24}' = 0, \quad d_{25}' = -d_{14}; \end{array}$$

zugleich ist

$$\eta_{11}' = \eta_{22}' = \eta_1, \quad \eta_{12}' = \eta_{21}' = 0.$$

Dies gibt

$$f_{11}' = f_{22}' = 2 e_{11} d_{11} + e_{14} d_{14} + \eta, \quad f_{12}' = f_{21}' = 0;$$

demgemäß verschwinden bei der vorausgesetzten Orientierung wie die primären, so auch die sekundären Wirkungen.

Im zweiten Falle treten die Werte auf

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & -e_{14} & -e_{11} & 0, & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2 d_{11} & 0, \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0, & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0; \end{array}$$

es ist also

$$e_{14}' = -e_{14}, \quad e_{15}' = -e_{11}, \quad e_{24}' = e_{25}' = 0,$$

$$d_{14}' = -d_{14}, \quad d_{15}' = -2 d_{11}, \quad d_{24}' = d_{25}' = 0;$$

dazu gilt

$$\eta_{11}' = \eta_1, \quad \eta_{22}' = \eta_3, \quad \eta_{12}' = \eta_{21}' = 0.$$

Somit wird hier

$$f_{11}' = 2 e_{11} d_{11} + e_{14} d_{14} + \eta_1, \quad f_{22}' = \eta_3, \quad f_{12}' = f_{21}' = 0.$$

Hier kommt also eine sekundäre Wirkung zustande, für deren ausdrückliche Berechnung die oben allgemein zu (32) gemachte Bemerkung das Mittel angibt.

Im dritten Falle gelten die Systeme

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0, & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0, \\ 0 & e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{14} & 0, & 0 & d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0; \end{array}$$

es ist also

$$e_{14}' = e_{15}' = e_{24}' = 0, \quad e_{25}' = e_{14},$$

$$d_{14}' = d_{15}' = d_{24}' = 0, \quad d_{25}' = d_{14};$$

dazu kommt

$$\eta_{11}' = \eta_3, \quad \eta_{22}' = \eta_1, \quad \eta_{12}' = \eta_{21}' = 0,$$

und es ergibt sich

$$f_{11}' = \eta_3, \quad f_{22}' = 2 e_{11} d_{11} + e_{14} d_{14} + \eta_1, \quad f_{12}' = f_{21}' = 0.$$

Die sekundären Wirkungen sind vollkommen analog denen im vorigen Fall.

Die zahlenmäßige Diskussion zeigt, daß die prinzipiell vorhandenen sekundären Wirkungen beim Bergkristall innerhalb der (ziemlich hohen) Grenze der Beobachtungsfehler bleiben. Dafür ist nach dem p. 9 u. f. Entwickelten nicht allein die Größenordnung der piezoelektrischen Konstanten und Moduln maßgebend, sondern in noch höherem Maße die faktisch nur geringe dielektrische Aeolotropie jenes Kristalles. Bei

Kristallen von sehr viel höherer Aeolotropie — dergleichen in Wirklichkeit vorkommen — könnten aber die sekundären Wirkungen die Beobachtungen selbst in dem hier vorausgesetzten Fall von auf dem Potential Null gehaltenen Belegungen wirklich fühlbar beeinflussen.

Die Effekte würden natürlich allgemein stärker sein, wenn die Belegungen bei der Drillung des Zylinders auf andere Potentialwerte gelangten, wie z. B. dann, wenn die Beobachtung nicht nach der Kompensationsmethode, sondern mit Hilfe von Elektrometerausschlägen vorgenommen würde.¹⁾ Die gleiche Bemerkung würde für den Fall des freien, nicht armierten Zylinders gelten, den Hr. Röntgen beobachtet hat; indessen ist derselbe, wie schon bemerkt, für absolute Bestimmungen kaum anwendbar, und somit hat der genannte Umstand wenig Gewicht.

Erwähnt mag noch abschließend werden, daß die sekundären Influenzwirkungen bei der Methode der Konstantenbestimmung mit Hilfe gepreßter parallelepipedischer Präparate besonders auch in Fällen, wo die Präparate schief gegen die dielektrischen Hauptachsen orientiert sind, recht wohl ins Gewicht fallen können, und dort jedenfalls genauer studiert werden müssen.²⁾ Bei den nur orientierenden Versuchen dieser Art, die zuerst Riecke und ich, sodann mehrere meiner Schüler durchgeführt haben, ist dies nicht geschehen. —

Ganz analoge Betrachtungen, wie sie vorstehend über die Drillung des Kreiszyinders mitgeteilt sind, lassen sich auch für seine Biegung anstellen. Hier sind nur die Werte (23) zu ersetzen durch

$$\Xi_x = H_y = H_z = Z_x = \Xi_y = 0$$

und

$$Z_x = -\frac{4Ly}{\pi R^4} \quad \text{oder} \quad = +\frac{4Mx}{\pi R^4},$$

je nachdem die Biegung durch ein Moment L um die X -, oder M um die Y -Achse bewirkt wird. Es handelt sich also wieder um lineäre Funktionen in x und y ; die ganze Rechnung und Diskussion unterscheidet sich in nichts Wesentlichem von der obigen, kann also unausgeführt bleiben.

1) Vgl. die vorige Arbeit, Ann. d. Phys. 48. p. 151. 1915.

2) Einiges Theoretische hierzu findet sich in meiner „Kristallphysik“, p. 915ff.

5. Die benutzten Grundformeln (2) und (3) für die allgemeinen in einem piezoelektrisch erregten Kristall herrschenden Spannungen und Deformationen stellen auch den Ausgangspunkt für die strenge Theorie der Deformation eines in ein elektrisches Feld gebrachten (azentrischen) Kristallpräparates dar. Im Gegensatz zu dem oben erörterten Problem der piezoelektrischen Erregung ist aber bei dem neuen Problem nicht ein Spannungssystem, sondern ein *Feld* primär gegeben, so daß an Stelle von \mathfrak{E}_1, \dots besser zu setzen ist $\mathfrak{E}_1^0 + \mathfrak{E}_1, \dots$, unter \mathfrak{E}_1^0, \dots die primär gegebenen, unter \mathfrak{E}_1, \dots die sekundär entstehenden Komponenten verstanden. Was die Spannungen \mathfrak{E}_x, \dots angeht, so wird bei Beobachtungen über piezoelektrische Deformation zumeist eine direkte mechanische Einwirkung auf das Präparat vermieden; jedenfalls ist dies in dem uns zunächst interessierenden Falle der Drillung eines Kreiszylinders geschehen. Trotzdem darf man nun aber nicht etwa bei beliebig gestalteten und beliebigen Feldern ausgesetzten Präparaten allgemein den Schluß ziehen, daß fehlenden mechanischen Einwirkungen notwendig auch verschwindende innere Spannungen entsprechen. Die durch (3) bestimmten Deformationsgrößen x, \dots haben nämlich (als Differentialausdrücke von den drei Verrückungskomponenten) jene zuerst von Kirchhoff formulierten sechs Bedingungsgleichungen¹⁾ zu erfüllen, und die \mathfrak{E}_x, \dots dürfen daher (bei fehlenden mechanischen Einwirkungen) nur dann beseitigt werden, wenn die hiernach resultierenden Ausdrücke für die x, \dots jenen Bedingungen genügen.

Setzt man nun einen Kreiszylinder mit der Achse parallel Z und ein primäres Feld von dem Gesetz

$$(98) \quad \mathfrak{E}_1^0 = A^0 x + B^0 y, \quad \mathfrak{E}_2^0 = B^0 x - A^0 y, \quad \mathfrak{E}_3 = 0$$

voraus, über dessen experimentelle Herstellung in der früheren Arbeit gehandelt ist, so läßt sich zeigen, daß das hierdurch sekundär erregte Feld gleichfalls Komponenten besitzt, die in x und y linear und von z unabhängig sind; demgemäß ist in diesem Falle die Beseitigung der $\mathfrak{E}_x, \dots, \mathfrak{E}_y$ gestattet; denn durch in x und y lineäre und von z unabhängige Ausdrücke für x, \dots, x_y werden die Kirchhoffschen Bedingungen identisch erfüllt.

1) Vgl. z. B. meine Kristallphysik, p. 769.

Hiernach werden z. B. die beiden ersten Formeln (5) vereinfacht zu

$$(34) \quad \begin{cases} P_1 = (\mathfrak{E}_1^0 + \mathfrak{E}_1) f_{11}' + (\mathfrak{E}_2^0 + \mathfrak{E}_2) f_{12}', \\ P_2 = (\mathfrak{E}_1^0 + \mathfrak{E}_1) f_{21}' + (\mathfrak{E}_2^0 + \mathfrak{E}_2) f_{22}'. \end{cases}$$

Für die P_k behalten wir die Ansätze (16) bei; es gelten dann für \mathfrak{E}_1 und \mathfrak{E}_2 in dem hier allein in Betracht kommenden freien Zylinder die Formeln (18), und die Einführung aller Werte in (34) liefert vier Beziehungen zwischen a' , b' , a'' , b'' und A^0 , B^0 .

Aus diesen Formeln sind a' , b' , a'' , b'' zu berechnen und durch die \mathfrak{E}_1 , \mathfrak{E}_2 nach (18) in die Ausdrücke (3) für die Deformationen einzuführen, die jetzt einfach sind:

$$(35) \quad x_s = d_{11}' (\mathfrak{E}_1^0 + \mathfrak{E}_1) + d_{21}' (\mathfrak{E}_2^0 + \mathfrak{E}_2) \text{ usf.}$$

Da in den Werten (18) von \mathfrak{E}_1 , \mathfrak{E}_2 nur die Aggregate

$$(36) \quad 3a' + b'' = l, \quad a'' + b' = m, \quad a' + 3b'' = n$$

vorkommen, so bildet man am besten sofort die Gleichungen für diese Größen, welche lauten:

$$(37) \quad \begin{cases} l = A^0 (3f_{11}' - f_{22}') + B^0 (3f_{12}' + f_{21}') \\ \quad - \pi \{ 3f_{11}' l + (3f_{12}' + f_{21}') m + f_{22}' n \}, \\ m = A^0 (f_{21}' - f_{12}') + B^0 (f_{11}' + f_{22}') \\ \quad - \pi \{ f_{21}' l + (f_{11}' + f_{22}') m + f_{12}' n \}, \\ n = A^0 (f_{11}' - 3f_{22}') + B^0 (f_{12}' + 3f_{21}') \\ \quad - \pi \{ f_{11}' l + (f_{12}' + 3f_{21}') m + 3f_{22}' n \}. \end{cases}$$

Mit den hieraus folgenden l , m , n ist gemäß (18) und (36) zu bilden

$$(38) \quad -\mathfrak{E}_1 = \pi (x l + y m), \quad -\mathfrak{E}_2 = \pi (x m + y n)$$

und dies Resultat in (35) einzusetzen. Damit erhält man die definitiven Ausdrücke für die Deformation des Zylinders im elektrischen Felde.

Es hat keinen Zweck, diese Rechnung allgemein durchzuführen; es mag genügen, den speziellen Fall eines Zylinders mit Achse parallel einer Nebenachse weiter zu bringen, auf den sich die in der früheren Arbeit beschriebenen Beobachtungen beziehen.

Hier gilt das zweite System Werte f_{ij}' von p. 11, das wir abkürzen in $f_{11}' = f_1$, $f_{22}' = f_2$, $f_{12}' = f_{21}' = 0$. Die Formeln (37) liefern hier

$$(39) \begin{cases} l = A^0(3f_1 - f_2 + 8\pi f_1 f_2)/Q, \quad n = A^0(f_1 - 3f_2 - 8\pi f_1 f_2)/Q, \\ Q = (1 + 3\pi f_1)(1 + 3\pi f_2) - \pi^2 f_1 f_2, \\ m = B^0(f_1 + f_2)/[1 + \pi(f_1 + f_2)], \end{cases}$$

und man erhält für das gesamte Feld $\mathfrak{E}^0 + \mathfrak{E}$ die Formeln

$$(40) \begin{cases} \mathfrak{E}_1^0 + \mathfrak{E}_1 = (A^0 - \pi l)x + (B^0 - \pi m)y = A'x + B'y, \\ \mathfrak{E}_2^0 + \mathfrak{E}_2 = (B^0 - \pi m)x - (A^0 + \pi n)y = B'x - A''y. \end{cases}$$

Diese Form weicht von der in der früheren Arbeit für $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{E}_2$ eingeführten (33) darin ab, daß A'' und A' voneinander verschieden sind. Indessen hat dies für die Anwendung, bei der nur die in x und y lineäre Form eine Rolle spielt, keine Bedeutung. Speziell gestattet die Formel I (48) für die Drillungsgröße h , wie man leicht erkennt, unmittelbar die Übertragung auf die vervollständigte Theorie, wenn man nur A und B dort mit A' und B' vertauscht, d. h. schreibt

$$(41) \quad 2h' = d_{14}A' - 2d_{11}B'.$$

Hat das Feld eine Orientierung gegen den Zylinder, bei welcher seine Wirkung *maximal* ist, so wird, wie früher gezeigt,

$$2h = C'D$$

bei

$$C'^2 = A'^2 + B'^2, \quad D'^2 = 4d_{11}^2 + d_{14}^2.$$

Zugleich gilt

$$(42) \quad \begin{cases} A' = A^0[1 - \pi(3f_1 - f_2 + 8\pi f_1 f_2)/Q], \\ B' = B^0/[1 + \pi(f_1 + f_2)]. \end{cases}$$

Wiederum wird der Einfluß aller sekundären Effekte durch die Parameter f gemessen, über die p. 8 u. f. ausführlich gesprochen ist. Für die Beurteilung ist aber wohl zu beachten, daß ein Teil der in die f multiplizierten Glieder bereits in der früheren Arbeit, wenngleich mehr summarisch, berücksichtigt worden ist. Es ist dort nämlich die Influenzwirkung des *primären* Feldes unter Vernachlässigung der dielektrischen Aeolotropie des Kristalles (als ein primärer Effekt) bereits in Rechnung gesetzt. Die in der früheren Arbeit eingeführten Parameter A und B entstehen demgemäß aus den obigen A' und B' , indem man in letzteren die sekundären piezoelektrischen Momente und die dielektrische Aeolotropie ignoriert, d. h. $f_1 = f_2 = \eta$ setzt, unter η die mittlere Elektrisierungszahl verstanden; dies gibt

$$(43) \quad A = \frac{A^0}{1 + 2\pi\eta} = \frac{2A^0}{1 + \varepsilon}, \quad B = \frac{B^0}{1 + 2\pi\eta} = \frac{2B^0}{1 + \varepsilon},$$

wobei ε die mittlere Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Man kann leicht den Zusammenhang dieser Resultate mit dem Ausdruck I (62) für C nachweisen.

Die Differenzen $A' - A$ und $B' - B$ sind also maßgebend für die Einwirkung der eigentlichen Sekundäreffekte bei der elektrischen Drillung des Zylinders. Bei der Kleinheit der dielektrischen Isotropie einerseits, der piezoelektrischen Parameter

$$\sum_k e_{ik}' d_{jh}'$$

in den f andererseits ist ersichtlich, daß die sekundären Wirkungen bei den überaus kleinen piezoelektrischen Drillungen sich nicht merklich geltend machen können.

Auch diese Überlegungen gestatten leicht eine Vervollständigung durch Berücksichtigung der im elektrischen Feld entstehenden *Biegungen*; dieselbe mag aber hier unterbleiben.

Resultate.

Die Vorgänge der piezoelektrischen Erregung und Deformation von Kristallen, deren Grundgleichungen — ähnlich wie diejenigen der dielektrischen Influenz — überaus einfach gestaltet sind, spielen sich in Wirklichkeit in sehr komplizierter Weise ab, weil von dem erregten bzw. deformierten Präparat *sekundäre Wirkungen* ausgehen. Die Theorie einer der Beobachtung zugänglichen Erscheinung der genannten Gattungen kann nur dann voll befriedigen, wenn sie diese sekundären Wirkungen berücksichtigt, — wie dies bei den dielektrischen Influenzproblemen ein für allemal verlangt wird. Indessen hat die Schwierigkeit der Aufgabe wesentliche Resultate in dieser Richtung bisher nicht zu gewinnen erlaubt. Es wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß für die gleichförmige Drillung und Biegung eines Kreiszylinders sich beide piezoelektrischen Probleme mit großer Leichtigkeit vollständig durchführen lassen. Die Resultate gestatten eine klare Beurteilung des Einflusses der sekundären Wirkungen auf die Beobachtungen und erweisen, daß dieselben in den speziellen untersuchten Fällen als unwesentlich gelten können.

Göttingen, im September 1915.

(Eingegangen 21. September 1915.)

2. Die Leitung des elektrischen Stromes in Äthyläther; von Joseph Fassbinder.

(Greifswalder Dissertation.)

Einleitung.

1. Über die Elektrizitätsleitung in Äthyläther hat vor einigen Jahren J. Schröder¹⁾ im Greifswalder Physikalischen Institut Untersuchungen angestellt, deren wichtigstes Ergebnis war, daß die Leitfähigkeit des Äthyläthers in hohem Maße von der Beschaffenheit der Elektroden abhängt, daß also die Elektrodenoberflächen Ionen erzeugen können. Bei gleicher Behandlung des Äthyläthers ergaben ungeglühte und geglühte Platinelektroden ganz verschiedene Stromspannungskurven. Mit den geglühten Platinelektroden bekam J. Schröder Kurven, die ganz den Charakter der bekannten Sättigungsstromkurven zeigten. Er vermutete, daß in diesem Falle die Elektroden keine Ionen lieferten, sondern daß die Leitfähigkeit nur durch eine Volumenionisation im Äthyläther hervorgerufen würde. Platinelektroden, die vorher durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit Sauerstoff und Wasserstoff und sicher auch mit Wasser beladen worden waren, lieferten einen Strom, der bei niedrigen Spannungen sehr klein war, bei wachsender Spannung jedoch sehr stark zunahm, wie wenn die Leitfähigkeit mit wachsender Spannung größer würde. In diesem Fall kommen sicher Ionen aus der Oberflächenschicht der Elektroden heraus, und zwar treibt die elektrische Spannung sie um so schneller heraus, je größer sie ist. Die eigentümliche Form der Stromspannungskurve, bei welcher der Strom schneller anwächst als die Spannung, scheint für Ströme, deren Ionen aus der Elektrodenoberflächenschicht herkommen, charakteristisch zu sein.

Für die Hypothese Schröders, daß in dem Gefäß mit geglühten Platinelektroden nur eine gleichmäßige Volumen-

1) J. Schröder, Ann. d. Phys. 29. p. 125. 1909.

ionisation stattfindet, scheint der von ihm gefundene Wert des Äquivalentleitvermögens der Ionen zu sprechen. Man kann nämlich unter der Annahme einer gleichförmigen Volumenionisation nach der bekannten Langevinschen Formel aus Anfangsleitvermögen und Sättigungsstrom den Wiedervereinigungskoeffizienten und das Äquivalentleitvermögen berechnen. Schröder hat so für das letztere den Wert 118 gefunden, also eine Zahl von der Größenordnung der bekannten Äquivalentleitfähigkeiten wäßriger Elektrolyte. Wenn man die Volumenionisation zugibt, so ist eine weitere Frage die, ob der reine Äthyläther selber dissoziiert ist, oder ob die Ionen der Dissoziation einer in sehr geringen Mengen vorhandenen Verunreinigung zuzuschreiben sind. Wie wir noch sehen werden, ist der von Schröder benutzte Äthyläther keineswegs rein gewesen, und wir müßten die zweite Annahme als die wahrscheinlichere bezeichnen. In der Tat hat vor einigen Jahren Hr. J. Carvallo¹⁾ eine Ätherprobe untersucht, die eine weit geringere Leitfähigkeit aufwies als die Schrödersche.

Indessen lassen sich gegen die Hypothese der gleichmäßigen Volumenionisation in dem untersuchten Äthyläther so schwere Bedenken erheben, daß ihre Berechtigung uns zum mindesten sehr zweifelhaft erscheinen muß. Schröder hat gefunden (l. c. p. 141), daß nach einer Unterbrechung des Stromes die Leitfähigkeit stets im Laufe einiger Minuten eine bedeutende Steigerung erfährt, und daß sie dann, wenn der Strom wieder geschlossen wird, allmählich heruntergeht, um nach Ablauf einiger Minuten ungefähr den alten Wert wieder zu erreichen. Ähnliche Erscheinungen treten bei jeder Änderung der Stromstärke ein, und Schröder hat deswegen bei der Aufnahme seiner Stromspannungskurven jedesmal nach dem Anlegen einer neuen Spannung mit dem Ablesen eine kurze Zeit gewartet, bis sich der definitive Wert der Stromstärke einstellte (l. c. p. 137). Diese Erscheinung bleibt vollständig unverständlich, wenn man annimmt, daß die Ionen, die die Stromleitung besorgen, durch spontane Ionisierung in dem von der Flüssigkeit erfüllten Volumen zwischen den beiden Elektroden entstehen. Eine einfache Rechnung,

1) J. Carvallo, *Compt. rend.* 153. p. 1144. 1911.

die Schröder anstellt (l. c. p. 149), zeigt nämlich, daß bei einer Änderung der angelegten Spannung der Strom schon innerhalb eines kleinen Bruchteiles einer Sekunde stationär werden muß, falls die Ionen so entstehen, wie er es annimmt.

Das Ziel der folgenden Arbeit ist, endgültig Klarheit darüber zu bringen, wie man sich das Zustandekommen der Ionen im Äthyläther zu denken habe. Um reproduzierbare Resultate zu erlangen, habe ich Gewicht darauf gelegt, daß der benutzte Äthyläther so rein als möglich war.¹⁾ Der als chemisch rein gekaufte Äther enthält außer Spuren von Wasser stets auch noch Äthylperoxyd (nach Berthelot: $(C_2H_5)_4O_2$), für dessen Entfernung J. Schröder keine Vorkehrungen getroffen hatte. Ich habe nicht nur das Wasser auf das sorgfältigste aus dem von mir benutzten Äthyläther zu entfernen gesucht, sondern auch das Äthylperoxyd. Ferner habe ich zum Unterschied gegen Schröder die Elektroden nicht gegläht, sondern ich habe statt dessen die Gefäße mit den eingeschmolzenen Elektroden einige Stunden lang in einem Luftbade auf 200—250° C erwärmt, wobei sie gleichzeitig scharf evakuiert wurden. Wenn der Einfluß des Glühens, wie wohl zu vermuten ist, hauptsächlich in dem Beseitigen der Wasserschicht bestanden hat, so muß mein Verfahren, wie aus den Untersuchungen von Greinacher²⁾ hervorgeht, dasselbe Resultat geben. Es hat, abgesehen davon, daß ein Springen des Glases, das beim Glühen meistens eintritt, vermieden wurde, den großen Vorteil, daß man in der Form der Elektroden keinen Beschränkungen unterworfen ist. Wie wir sehen werden, ist dies für meine Untersuchungen besonders wichtig gewesen.

Reinigung des Äthyläthers und Füllung der Meßgefäße.

2. Die Reinigung des Äthyläthers wurde nach folgender Methode vorgenommen. Als Ausgangsmaterial benutzte ich den reinsten im Handel befindlichen Äther, der von Merck-Darmstadt bezogen war. Zur Entfernung des Äthylperoxydes wurde er längere Zeit — meistens über eine Woche — mit

1) Eine Zusammenstellung der Untersuchungs- und Reinigungsmethoden findet man bei W. Bein, Abhandl. d. Kaiserl. Normal-Eichungskommission. 7., 1906.

2) H. Greinacher, Ann. d. Phys. 16. p. 708. 1905.

feuchtem Calciumhydroxyd in Berührung gelassen und häufig mit diesem durchgeschüttelt.¹⁾ Dann wurde er mit Chlorcalcium und Natrium getrocknet und über letzterem bis zur Verwendung stehen gelassen. Die weitere Reinigung geschah durch fraktionierte Destillation in einer luftleeren Glasapparatur (Fig. 1) und schloß sich dem Verfahren von Schröder an. Die Apparatur selbst wurde durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure, heißer Kalilauge, destilliertem Wasser, Alkohol und Äther sorgfältig gereinigt und getrocknet und dann durch eine Gaedesche Quecksilberpumpe scharf evakuiert. Während des Evakuierens wurde

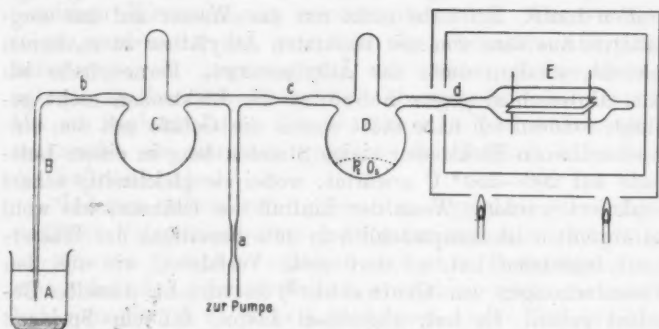


Fig. 1.

in den meisten Fällen das Meßgefäß, das mit der Glasapparatur verblasen war, einige Stunden lang erhitzt. Zu diesem Zwecke wurde es mit einem doppelwandigen, innen mit Asbest belegten Blechkasten umgeben, der als Luftbad diente. Frei werdende Wasserdämpfe konnten von dem in Kugel D (Fig. 1) befindlichen Phosphorpentoxyd aufgenommen werden. Dieses selbst durfte nicht erhitzt werden, da es sonst in die übrigen Teile sublimierte und dem Äther eine verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit verlieh. Nach dem Abkühlen wurde der Apparat von der Pumpe abgeschmolzen (bei a).

Das Einfüllen der Flüssigkeit und die weitere Behandlung ergibt sich aus Fig. 1. Der Äther wurde in ein sauberes Becherglas (A) gegossen, dessen Boden mit trockenem Quecksilber be-

1) B. B. Turner, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **35**, p. 415. 1900.

deckt war. In ihn tauchte hier das zu einer Spitze ausgezogene Ende des ungefähr 0,5 m langen Steigrohres *B*. Wenn diese Spitze mit Hilfe einer Pinzette abgebrochen wurde, stieg der Äther in dem Rohr empor und floß nach der Kugel *C*. Nachdem sich hier eine genügende Menge gesammelt hatte, wurde das Becherglas so weit emporgehoben, daß die Spitze des Steigrohres in das Quecksilber tauchte; dieses stieg nur 30—40 cm in ihm empor und verhinderte dadurch das Nachdringen atmosphärischer Luft. Dann konnte das Steigrohr bei *b* abgeschmolzen werden. Nun wurde die Kugel *D* mit Eis gekühlt und dadurch ein Teil des Äthers langsam dorthin überdestilliert und darauf die Kugel *C* mit dem Reste desselben bei *c* abgeschmolzen. In *D* blieb der Äther einen Tag lang mit Phosphorpentoxyd in Berührung, um die letzten Spuren von Wasser zu verlieren, und wurde schließlich nach dem Meßgefäß *E* überdestilliert, das dann bei *d* abgeschmolzen wurde.

Der auf diese Weise erhaltene Äther besaß, wie die Versuche zeigten, einen hohen Grad von Reinheit; jedoch war unter sonst gleichen Umständen die Leitfähigkeit verschiedener Proben durchaus nicht dieselbe. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Leitfähigkeit immer noch wesentlich von minimalen Mengen unkontrollierbarer Verunreinigungen abhing.

Allgemeine Versuchsanordnung und Beobachtungsmethode.

3. Wie in der Einleitung erwähnt worden ist, nimmt der Strom im Äthyläther (wie überhaupt in vielen schlecht leitenden Flüssigkeiten) während der ersten Minuten nach dem Anlegen der Spannung schnell ab, bis er einen einigermaßen konstant bleibenden Endwert erreicht hat. Bisher hielt man es in Untersuchungen über schlecht leitende Flüssigkeiten im allgemeinen für das Beste, mit der Messung des Stromes zu warten, bis er den konstanten Endwert erreicht hatte, weil man glaubte, daß die Abnahme einfach eine elektrische Reinigung der Flüssigkeit anzeige. Auch Schröder verfuhr in dieser Weise (l. c. p. 137). Da es mir aber möglich zu sein schien, daß die Abnahme mit einer Veränderung der Elektrodenoberfläche durch Abgabe oder auch durch Aufnahme von Stoffen infolge des Stromdurchganges zusammenhinge, so suchte ich die Stromstärke gerade im ersten

Moment des Stromschlusses zu bestimmen, wo die Elektroden also noch ungeändert waren, um so Stromkurven zu bekommen, von denen jede in allen ihren Punkten bei gleichmäßiger Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche aufgenommen war. Da die Abnahme aber gerade im Anfange besonders groß war, konnte schon der Strom, der während einer Messung durch den Äther floß, erhebliche Veränderungen hervorrufen, und um einigermaßen vergleichbare Resultate zu bekommen, war es daher nötig, die zu einer Messung erforderliche Zeit möglichst herabzudrücken. Hierauf wurde bei der Versuchsanordnung Rücksicht genommen.

Als Spannungsquelle wurde eine im Institut vorhandene Hochspannungsbatterie benutzt, die aus 10 Kästen zu je 50 Elementen besteht. Zu diesen 1000 Volt konnte man noch die Spannung der Greifswalder Zentrale, die 440 Volt trägt, hinzuschalten. Das Schaltungsschema zeigt Fig. 2. Der eine Pol der Batterie war an Erde gelegt; die einzelnen Kästen waren hintereinander geschaltet und so eingerichtet, daß die Spannung von jeder Verbindungsstelle abgenommen und so schnell von 100—1000 Volt um je 100 Volt variiert werden konnte. Durch den Schalter *A* wurde sie an die eine Elektrode des Meßgefäßes (*M*) gelegt. Die andere Elektrode war mit der Erde verbunden, und in dieser Erdleitung lag das Meßinstrument, das durch einen Schalter *B* kurzgeschlossen werden konnte. Das Galvanometer war ein Drehspulgalvanometer von Siemens-Schuckert. Beim Anlegen der Spannung war es zunächst durch *B* kurzgeschlossen, so daß es von dem Kapazitätsstoß unbeeinflußt blieb. Etwa eine Sekunde später wurde *B* geöffnet und der Strom durch das Galvanometer geleitet. Dieses schwang wegen des großen Widerstandes im Meßgefäß sehr wenig gedämpft mit einer Schwingungsdauer von ungefähr 5 Sekunden, so daß es erst nach geraumer Zeit zur Ruhe kam. Deshalb wurde nicht die endgültige Einstellung, sondern der erste maximale Ausschlag beobachtet, und dann sofort der Stromschlüssel *A* geöffnet. Dadurch wurde erreicht, daß der Strom während einer Messung nur etwa 7—8 Sekunden durch den Äther floß. Die Ablesung geschah durch ein Skalenfernrohr, das in 2 m Entfernung vom Galvanometer aufgestellt war. Die Meßanordnung wurde in der Weise geeicht, daß zunächst die Empfind-

lichkeit des Galvanometers für die endgültige Einstellung bestimmt und dann durch Messungen an einem Gefäße, dessen Widerstand konstant geworden war, das Verhältnis des Ruh-ausschlag zu dem maximalen Ausschlag bei verschiedenen Stromstärken bestimmt wurde. Die daraus berechnete Empfindlichkeit betrug $2,3 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Skalenteil.

4. Die Empfindlichkeit des Galvanometers reichte bei den meisten Versuchen noch eben aus; bei einem jedoch war es nicht der Fall, und hier wurden die Messungen mit Hilfe eines Dolezalekschen Quadrantelektrometers gemacht. Die Versuchsanordnung wich von der eben beschriebenen nur wenig ab; an der Stelle des Galvanometers befand sich das Elektrometer, dessen eines Quadrantenpaar nach Öffnung

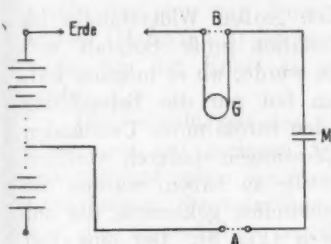


Fig. 2.

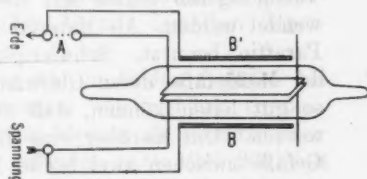


Fig. 3.

des Schalters *B* (Fig. 2) durch den Strom aufgeladen wurde, während das andere mit der Erde verbunden blieb. Nach Verlauf einer Sekunde wurde *B* wieder geschlossen, wobei die Nadel durch den erhaltenen Stoß weiter schwang. Ihr Ausschlag entsprach demnach der in einer Sekunde durch das Meßgefäß geflossenen Elektrizitätsmenge. Das Öffnen des Schalters *B* geschah durch einen Elektromagneten; dieser wurde durch einen Hilfsstrom erregt, den ein Pendel einschaltete und nach genau einer Sekunde wieder unterbrach, worauf *B* sich selbsttätig wieder schloß. Die bei dieser Anordnung zu einer Messung erforderliche Zeit betrug ungefähr 2 Sekunden; aber die Messungen waren recht ungenau. Die Empfindlichkeit der Anordnung wurde durch Vergleiche mit dem Galvanometer festgestellt als rund $0,9 \cdot 10^{-12}$ Amp. pro Skalenteil. Trotzdem der Äther während einer Messung nur wenige Sekunden vom Strome durchflossen wurde, so ge-

nügte dies doch in manchen Fällen, um seine Leitfähigkeit zu erniedrigen. Bei der Aufnahme der Stromspannungskurven mußte dieser Umstand berücksichtigt werden, und deshalb wurden nach einer Reihe von Messungen immer die ersten wiederholt, um zu sehen, ob sich unterdessen viel verändert hätte. Besonders kurz nach der Füllung war die Abnahme der Leitfähigkeit meistens so stark, daß zwei unmittelbar nacheinander mit derselben Spannung ausgeführte Messungen erhebliche Unterschiede zeigten. Da der Strom bei den einzelnen Messungen immer dieselbe Zeit durch den Äther floß, bot die Versuchsanordnung in diesem Falle ein einfaches Mittel, die Geschwindigkeit der Abnahme in verschiedenen Gefäßen zu vergleichen.

5. Wegen des außerordentlich großen Widerstandes im Versuchsgefäß mußte auf die Isolation große Sorgfalt verwendet werden. Als Material dazu wurde, wo es möglich war, Paraffin benutzt. Schwierigkeiten bot nur die Behandlung der Meßgefäße, deren Glaswände den Strom unter Umständen so gut leiten können, daß die Messungen dadurch vereitelt werden. Um hierüber eine Kontrolle zu haben, wurden die Gefäße zwischen zwei breite Blechstreifen geklemmt, die auf einer Paraffinplatte befestigt waren (Fig. 3). Der eine von diesen (*B*) war mit der einen Elektrode und dadurch während der Messung mit der Spannungsquelle verbunden, der andere (*B'*) mit der zum Galvanometer und zur Erde führenden Leitung. Die Verbindung der zweiten Elektrode mit der Erdleitung konnte durch einen Schalter (*A*) unterbrochen werden, so daß jederzeit leicht die Leitung durch den Äther ausgeschaltet und festgestellt werden konnte, wieviel Strom zwischen den Blechstreifen überging. Da man annehmen konnte, daß die Blechstreifen mit ihrer großen Berührungsfläche den Einfluß der eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte überdecken würden, wurde der so gefundene Wert als Isolationsfehler von dem Gesamtstrom abgezogen. Im übrigen wurde die Oberfläche des Glases so lange sorgfältig gereinigt, bis der Nebenschluß nur eine geringe Korrektur der erhaltenen Werte bedingte. Bei den letzten Versuchen wurde ein besseres Verfahren angewandt, das in 8. beschrieben werden wird.

Die Ergebnisse der Messungen.

6. Nach einer Reihe von Vorversuchen brachte die ersten entscheidenden Resultate ein Versuch, bei dem zwei gleiche Meßgefäße verwendet wurden. Diese bestanden aus etwa 2 cm weiten, an den Enden zugeschmolzenen Glasröhren. Als Elektroden dienten je zwei Silberbleche von 5 cm Länge und 1 cm Breite; an ihre Enden waren kurze Platindrähte angenietet, die ihrerseits innen an die Glaswände festgeschmolzen waren. Außerdem war noch an jedem ein dünner Platindraht befestigt, der durch die Glaswand führte und für die Zuleitung des Stromes sorgte (wie in dem Gefäß *a* der Fig. 5, p. 462). Der Abstand der Elektroden betrug im Mittel 2,2 mm. Beide Gefäße wurden in gleicher Weise gereinigt; außerdem wurde das eine von ihnen (Meßgefäß 1) noch erhitzt, das andere (Meßgefäß 2) jedoch nicht. Gefüllt wurden sie gleichzeitig von der Kugel *D* aus (Fig. 1) mit derselben Ätherprobe.

Die Leitfähigkeit des Äthers war in beiden Gefäßen bei Messungen mit geringen Spannungen von gleicher Größenordnung und schon von Anfang an kleiner, als sie Schröder nach langem Stromdurchgange gefunden hatte (bei 200 Volt war die Stromdichte ungefähr gleich $1 \cdot 10^{-10}$ Amp. gegen $6,1 \cdot 10^{-10}$ Amp. bei Schröder). Unter dem Einflusse des Stromes nahm sie dann weiter ab. Der allgemeine Charakter dieser Abnahme war so, wie ihn Schröder ausführlich beschrieben hat: sie war im Anfange am stärksten und wurde dann immer geringer. Große Unterschiede zeigten sich bei beiden Ätherproben in der Geschwindigkeit und der absoluten Größe der Abnahme. In dem erhitzten Gefäße 1 war sie nur gering, und bald war der Zustand erreicht, bei dem zwei unmittelbar hintereinander unter den gleichen Bedingungen gemachte Messungen nur wenig voneinander abwichen, so daß Stromspannungskurven aufgenommen werden konnten. Bei diesen zeigte sich, daß das Ohmsche Gesetz nicht erfüllt war, sondern die Leitfähigkeit mit wachsender Spannung ein wenig anstieg. Ein Beispiel ist in Tab. 1 wiedergegeben. Unter *I* ist hier, wie überall in dieser Arbeit, die Stromdichte verstanden.

In dem vor der Füllung nicht erhitzten Gefäße 2 war der Einfluß des Stromes viel stärker, so daß zwei unmittelbar

nacheinander gemachte Messungen erheblich voneinander abwichen. Die aufgenommenen Stromspannungskurven hingen daher wesentlich von der Reihenfolge der Messungen ab. In Tab. 2 ist unter Spalte A eine Messungsreihe wiedergegeben, bei der von den niederen Spannungen zu den höheren übergegangen wurde, während die unter B stehenden Werte gefunden wurden, als man mit der Spannung wieder zurückging. Die erste Spalte liefert ein Bild, das einer Sättigungsstromkurve gleicht, während bei der zweiten das Ohmsche Gesetz fast erfüllt zu sein scheint.

Tabelle 1
(Meßgefäß 1).

Volt	$I \cdot 10^{10}$
200	0,6
400	1,7
600	3,1
800	4,7
1000	6,5

Tabelle 2.
(Meßgefäß 2).

Volt	$I \cdot 10^{10}$	
	A	B
200	1,0	0,6
400	1,8	1,1
600	2,1	1,5
800	2,3	2,0
1000	2,5	2,5

Zu den letzten Messungen reichte die Empfindlichkeit des Galvanometers noch eben aus. Bei weiterem Stromdurchgang sank die Leitfähigkeit so stark, daß sichere Beobachtungen nicht mehr gemacht werden konnten.

In beiden Gefäßen nahm die Leitfähigkeit auch ohne Stromdurchgang langsam ab. Von der durch den Strom hervorgerufenen starken Erniedrigung erholte sie sich jedoch wieder, wie weitere Messungen ergaben, im Laufe einiger Stunden. Daher wurde je eine Stromspannungskurve in der Weise aufgenommen, daß zwischen den einzelnen Beobachtungen große Pausen waren, so daß man damit rechnen konnte, immer unter annähernd gleichen Bedingungen zu arbeiten; außerdem wurden die Messungen in willkürlicher Reihenfolge ausgeführt. Die Resultate sind in Tab. 3 und Fig. 4 wiedergegeben. Wie zu erwarten ist, liegen die in Meßgefäß 2 bei hohen Spannungen erhaltenen Stromstärken etwas höher als die früher gefundenen; im übrigen aber sind die Stromspannungskurven wenig geändert.

Tabelle 3 (vgl. Fig. 4).

Volt	$I \cdot 10^{10}$		Volt	$I \cdot 10^{10}$	
	Kurve 1 (Meßgefäß 1)	Kurve 2 (Meßgefäß 2)		Kurve 1 (Meßgefäß 1)	Kurve 2 (Meßgefäß 2)
200	0,6	0,9	800	3,3	3,0
400	1,4	1,7	900	4,1	2,8
500	1,7	2,1	1000	5,2	3,1
600	3,2	2,5	1440	8,6	3,5
700	2,9	2,7			

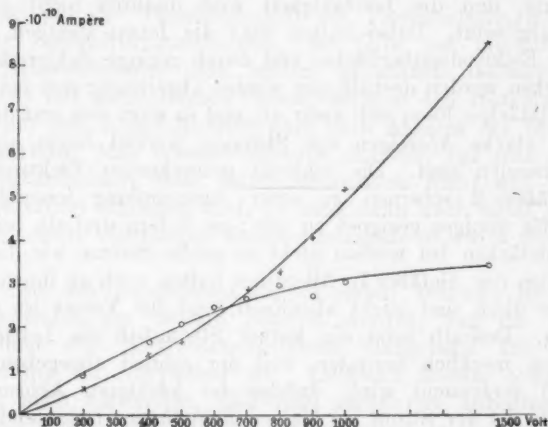


Fig. 4.

Zum Schlusse wurde die Feldrichtung umgekehrt. Der dabei erhaltene Strom zeigt keine großen Unterschiede gegen den der ersten Richtung.

In der Diskussion der Resultate ist zunächst der große Unterschied in dem Verhalten der beiden gleichen Ätherproben hervorzuheben, der nur dadurch hervorgerufen sein kann, daß das eine Gefäß vor dem Füllen erhitzt worden ist, das andere aber nicht. Wenn durch das Erhitzen erreicht würde, daß die Elektroden keine Stoffe mehr an den Äthyläther abgaben, dann müßte man erwarten, daß der gut gereinigte Äther in dem vorher erhitzten Gefäße eine Art Sättigungsstromkurve geben würde, während man vielleicht in

dem nicht erhitzten Gefäß infolge der durch das elektrische Feld beschleunigten Ausscheidung leitender Stoffe aus den nicht gereinigten Elektroden ein Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Spannung vorhersagen würde. Der experimentelle Befund ergibt aber merkwürdigerweise gerade das Umgekehrte. Wir müssen annehmen, daß die Elektroden in beiden Gefäßen Ionen (oder ionenbildende Stoffe) liefern. In dem Gefäß 1 hat sich an den Elektroden jedenfalls ein reicher Vorrat von Ionen (oder ionenbildenden Stoffen) angehäuft. Deshalb verringert ein kurzer Stromdurchgang den Vorrat nur wenig, und die Leitfähigkeit wird dadurch nicht merklich herabgesetzt. Dabei haften aber die Ionen ziemlich fest an der Elektrodenoberfläche, und durch geringe elektrische Feldstärken werden deshalb nur wenige abgerissen; erst bei großen Feldstärken lösen sich mehr ab, und es zeigt sich erst da durch das starke Ansteigen des Stromes, wieviel Ionen eigentlich vorhanden sind. Die schlecht getrockneten Elektroden des Gefäßes 2 scheinen zu einer Ansammlung ionenbildender Stoffe weniger geeignet zu sein; sie liefern deshalb bei hohen Feldstärken bei weitem nicht so große Ströme wie die Elektroden des Gefäßes 1. Allerdings haften auch an ihnen Ionen; aber diese sind leicht abzulösen, und ihr Vorrat ist nur gering. Deshalb setzt ein kurzer Stromstoß die Leitfähigkeit schon merklich herunter, weil der schnell abgegebene Stoff bald verbraucht wird. Infolge der leichteren Ablösung der Ionen ist der Strom bei kleinen Feldstärken bedeutend größer als im Gefäß 1, während er doch bei hohen Feldstärken wegen des geringeren Vorrates an Ionen viel kleiner ist als in Gefäß 1. In Gefäß 2 erreicht die von den Elektroden gelieferte Ionenmenge bei genügend hohen Feldstärken schließlich einen nahezu konstanten Endwert, und man bekommt somit, wie Tab. 3 zeigt, eine Art Sättigungsstrom.

Diese Anschauungsweise, die wohl am einfachsten die Versuchsergebnisse erklärt und die, wie wir noch sehen werden, durch später angestellte Versuche bestätigt wird, läßt es von vornherein als aussichtslos erscheinen, das Leitvermögen und die Dissoziationskonstante des Äthyläthers aus den Stromspannungskurven zu berechnen. Führt man trotzdem nach den in der Schröderschen Arbeit (l. c. p. 146) angegebenen Formeln die Rechnung an meiner Kurve 2 aus, so findet man

für das Äquivalentleitvermögen: $u = 2,2$, während Schröder gefunden hat: $u = 118$. Die der Berechnung zugrunde gelegten Werte der Anfangsleitfähigkeit A_0 und des Sättigungsstromes I_m , sowie die daraus berechneten Werte des Äquivalentleitvermögens u und der Ionisationsgeschwindigkeit q sind:

	A_0	I_m	u	q
bei mir	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	2,2	$20 \cdot 10^{-15}$
bei Schröder	$14,7 \cdot 10^{-13}$	$13,8 \cdot 10^{-10}$	118,0	$47,7 \cdot 10^{-15}$

Die große Verschiedenheit der berechneten Werte u erklärt sich aus der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen und der Beobachtungsmethoden. Ich habe mit ungetrockneten Silberelektroden den ersten Stromstoß beobachtet, Schröder mit ausgeglühten Platinelektroden den stationären Strom, der sich einige Minuten nach dem Anlegen der Spannung herstellt. Man erkennt indessen deutlich, daß man aus dem Vorhandensein eines Sättigungsstromes nicht auf Volumenionisation schließen darf, da man dann auch unter den verschiedensten Umständen übereinstimmende Werte u finden müßte.

7. Aus den Ergebnissen meiner ersten Versuche ist im vorhergehenden der Schluß gezogen worden, daß die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche maßgebend für die Stromleitung im Äthyläther ist. Vielleicht könnte jemand dagegen noch einwenden, daß man nicht mit unbedingter Sicherheit sagen dürfe, daß die Ätherproben in den beiden Gefäßen von genau derselben Beschaffenheit gewesen seien. Wäre das nicht der Fall gewesen, so könnte der Unterschied in ihrem Verhalten wenigstens zum Teil doch auch durch ihre eigene Verschiedenheit erklärt werden. Um diese Unsicherheit zu beseitigen, wurde ein zweiter Versuch angestellt. Es wurden zwei miteinander kommunizierende Meßgefäße benutzt, die dieselbe Form hatten, wie die oben beschriebenen Gefäße 1 und 2 (Fig. 5, Gefäß 3 a u. b). Das eine dieser Gefäße hatte Silberelektroden von der oben beschriebenen Art (Fig. 5 a); die Elektroden des anderen bestanden aus Platin mit einem Zusatz von 10 Proz. Iridium und waren 4 cm lang, 1 cm breit und nur 0,01 mm dick. Die Enden dieser Streifen waren an T-förmige, dicke Platindrähte angeschweißt, die in die Glaswand eingeschmolzen waren und zur Zuleitung des Stromes

dienten (Fig. 5 b). Der Abstand der Elektroden betrug 3 mm. Beide Gefäße waren durch eine kurze Röhre miteinander verbunden; sie wurden zusammen erhitzt und in der oben beschriebenen Weise gefüllt.

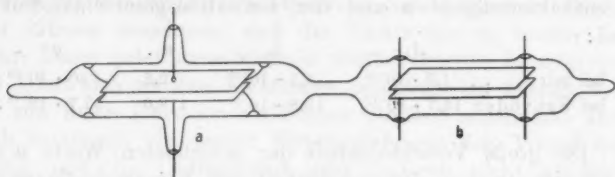


Fig. 5.

Die Ätherprobe in Gefäß 3 hatte eine noch viel geringere Leitfähigkeit als die in Gefäß 1 und 2. Selbst wenn eine Spannung von 1000 Volt angelegt wurde, erhielt man einen so geringen Strom, daß das Galvanometer keinen merkbaren Ausschlag zeigte. Daher mußten die Messungen mit Hilfe des Elektrometers ausgeführt werden (vgl. p. 455). Bei diesen kleinen Stromstärken begann die mangelhafte Isolation der Glaswände sehr zu stören, und wenn die Leitfähigkeit nach längerem Stromdurchgang stark gesunken war, gingen durch den Nebenschluß Ströme von derselben Größenordnung wie durch den Äther selbst. Sie hatten von Messung zu Messung verschiedene Werte und machten die Unsicherheit der Messungen so groß, daß es keinen Zweck hatte, zu verfolgen, wie weit man die Leitfähigkeit herunterbringen konnte. Die im folgenden angegebenen Zahlen sind meistens Mittelwerte aus einer Reihe von 5—10 Messungen.

Trotz alledem lieferten die Untersuchungen brauchbare Resultate; vor allem lassen sie deutlich den großen Unterschied im Verhalten des Äthers in den beiden Meßgefäßen erkennen, der weit außerhalb der Fehlergrenzen liegt. In dem Gefäße mit den Silberelektroden nahm die Leitfähigkeit beim Stromdurchgang — ganz wie in dem Gefäße 1 — nur langsam ab, und auch die Stromspannungskurve (Tab. 4, Meßgefäß 3a) war ganz ähnlich der dort gewonnenen Kurve. In dem Gefäß mit den Platinelektroden war die Abnahme des Leitvermögens beim Stromdurchgang so stark, daß zwei nacheinander ausgeführte Messungen um nahezu 50 Proz. verschieden waren, trotzdem der Strom nur 2 Sekunden durch den Äther

geflossen war, und die Leitfähigkeit erholte sich nur sehr langsam. Die Platinelektroden zeigen also ein ähnliches Verhalten wie vorher die nicht erhitzten Silberelektroden (Meßgefäß 2), sie verhielten sich nur noch viel extremer. In der folgenden Tab. 4 sind die Resultate einiger Messungen wiedergegeben, die angestellt wurden, nachdem durch beide Gefäße längere Zeit ein Strom hindurchgegangen war und dadurch die Leitfähigkeit sehr erniedrigt war. Die Zahlen, besonders für das Gefäß 3b, machen keinerlei Ansprüche auf Genauigkeit; indessen zeigt der Vergleich der beiden Reihen doch deutlich den Unterschied der beiden Elektrodenarten. Während in dem Gefäß mit den Silberelektroden die Stromstärke mit der Spannung fast proportional geht, ist der Strom zwischen den Platinelektroden bei kleinen Spannungen viel größer, bei großen Spannungen viel kleiner als zwischen den Silberelektroden. Zwischen den Platinelektroden geht die Leitfähigkeit durch den Einfluß des Stromes sofort bedeutend herunter, und dieses Verhalten kommt bei hohen Spannungen stärker zum Vorschein als bei niedrigen.

Tabelle 4 (Meßgefäß 3).

Volt	$I \cdot 10^{13}$	
	Meßgefäß 3a	Meßgefäß 3b
100	0,9	1,9
300	2,4	4,2
500	5,0	4,5
1000	8,4	5,2

Weitere Versuche wurden angestellt, nachdem die Gefäße über einen Monat ohne einen Strom gestanden hatten. In dieser Zeit hatte sich die Leitfähigkeit in beiden bedeutend erholt, wie aus einem Vergleich der beiden Tab. 4 und 5 hervorgeht. Es wurde zunächst in jedem der Strom gemessen, den eine Spannung von 500 Volt hervorrief. Diese Spannung wurde ungefähr einen halben Tag lang an den Platinelektroden liegen gelassen, während das andere Gefäß stromlos blieb, und darauf wurde wieder je eine Messung gemacht. Dann wurde der Strom 5 Minuten unterbrochen, um zu sehen, ob die Leitfähigkeit sich in dieser Zeit von selbst ändere. Zum Schlusse wurde der Äther in beiden Gefäßen durch Schütteln

gründlich miteinander vermengt, so daß man sicher sein konnte, daß er in beiden die gleiche Beschaffenheit habe, und nun wieder seine Leitfähigkeit bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tabelle 5 (Meßgefäß 3).

Spannung 500 Volt.

	$I \cdot 10^{12}$	
	Meßgefäß 3a	Meßgefäß 3b
Bei Beginn des Versuches	13,0	22,0
Nachdem die Spannung $\frac{1}{2}$ Tag lang an den Pt-Elektroden gelegen hatte	12,5	2,5
Nach 5 Minuten Unterbrechung	—	3,0
Nach dem Schütteln	12,0	2,7

Durch den Einfluß des Stromes war die Leitfähigkeit im Meßgefäß 3b stark gesunken, während sie in 3a, das stromlos geblieben war, ihren alten Wert behalten hatte. Wenn die Abnahme der Leitfähigkeit auf die Entfernung von Verunreinigungen aus der Flüssigkeit zurückzuführen wäre, müßte nach dem Vermischen beider Ätherteile ein Ausgleich des Leitvermögens erfolgt sein. Das ist jedoch nicht der Fall: nach dem Schütteln erhält man mit Berücksichtigung der Fehlergrenzen dieselben Werte wie vorher. *In Übereinstimmung mit den früheren Resultaten ist dadurch unzweifelhaft festgestellt, daß die Abnahme der Leitfähigkeit nicht auf eine elektrische Reinigung der Flüssigkeit, sondern auf eine Veränderung der Elektrodenoberflächen zurückzuführen ist.*

8. Aus den bisher geschilderten Versuchen geht klar hervor, daß die Eigenschaften, die die Stromleitung des Äthyläthers zeigt, in hohem Grade vom Elektrodenmaterial abhängen. Andererseits lassen sich aber die großen Unterschiede im Verhalten der beiden verschiedenen Ätherproben, die in den Versuchen der Abschnitte 6 und 7 benutzt worden sind, von denen die erste unter ziemlich gleichen Umständen mehr als den zehnfachen Wert der Leitfähigkeit der zweiten zeigte, nicht anders erklären, als daß auch die Beschaffenheit des Äthyläthers selber starken Einfluß auf die beobachtete Leitfähigkeit hat. Um Aufschluß darüber zu bekommen, wie die Bildung der stromleitenden Ionen im Äthyläther vor sich

geht, muß man zuerst einmal sicher die Volumenionisation und die Ionisation an den Elektrodenoberflächen voneinander unterscheiden können. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit Meßgefäßen angestellt, in denen sich der Abstand der Elektroden leicht variieren ließ. Man erkennt ihre Konstruktion aus Fig. 6. Sie bestanden aus einem kurzem, etwa 2 cm weiten Glasrohr, das sich an dem unteren Ende zu einer kleinen Kugel, dem eigentlichen Meßgefäß, erweiterte; an diese war noch ein dünnes, nach oben umgebogenes Ansatzrohr *F* angeblasen. In der Kugel befanden sich die Elektroden (*A* und *B*). Sie bestanden aus runden Blechen von 0,5 mm Dicke und etwa 2 cm Durchmesser, und zwar war die untere etwas kleiner als die obere. In ihrer Mitte war zur Befestigung und Stromzuführung je ein dicker Platindraht angeschweißt bzw. angenietet. Dieser war bei der unteren Elektrode (*A*) in

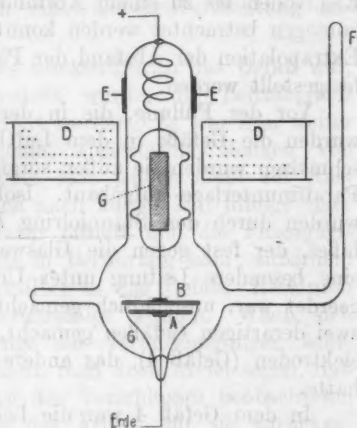


Fig. 6.

der Glaswand festgeschmolzen. Dicht um sie herum, jedoch ohne sie zu berühren, war ein kleiner Glastrichter (*G*) angebracht, dessen Rand ungefähr 1 mm über sie hinausragte und dadurch ein Berühren beider Elektroden unmöglich machte. Diese Maßnahme hatte sich als nötig erwiesen, um Kurzschlüsse infolge elektrostatischer Anziehung zu verhindern. Der Platindraht der oberen Elektrode war an einen Eisenkern (*C*) festgelötet, von dessen anderem Ende aus eine dünne Platinspirale durch die Glaswand nach außen führte. Der Eisenkern war, um eine gute Reinigung zu ermöglichen, ganz von einem Glasmantel umgeben, der in dem oberen Teile des Meßgefäßes auf und ab bewegt werden konnte. Die obere Elektrode saß in der Ruhelage auf dem Rande des Glastrichters *G* auf. Zu ihrer Verschiebung diente eine Magnet-

spule (*D*); je nach der Stärke des Stromes, den man durch diese schickte, wurde der Eisenkern mehr oder weniger in die Höhe gehoben. Die Abstandsdifferenzen wurden mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen. Um die Genauigkeit des Verfahrens zu erproben, wurde in den Gefäßen der Widerstand einer verdünnten Gipslösung gemessen. Es ergab sich, daß Differenzen von 0,1 mm gut festgestellt werden konnten. Außerdem sah man, daß das elektrische Feld zwischen den Elektroden bis zu einem Abstände von 3 mm als hinreichend homogen betrachtet werden konnte. Schließlich konnte durch Extrapolation der Abstand der Platten in der Ruhelage genau festgestellt werden.

Vor der Füllung, die in der gewohnten Weise geschah, wurden die Gefäße in dem Luftbad erhitzt. Nach dem Abschmelzen wurden sie außen sorgfältig gereinigt und auf einer Paraffinunterlage aufgebaut. Isolationsmängel der Glaswand wurden durch den Stanniolring *E* am oberen Ende des Gefäßes, der fest gegen die Glaswand gepreßt war und durch eine besondere Leitung unter Umgehung des Galvanometers geerdet war, unschädlich gemacht. Es wurden Versuche mit zwei derartigen Gefäßen gemacht, von denen das eine Platinelektroden (Gefäß 4), das andere Silberelektroden (Gefäß 5) hatte.

In dem Gefäß 4 war die Leitfähigkeit wieder bedeutend größer als in 3a, so daß das Galvanometer zur Messung ausreichte. Die Leitfähigkeit nahm durch den elektrischen Strom lange nicht so schnell ab wie in dem Gefäße 3a, und man bekam, nachdem längere Zeit ein konstanter Strom durch das Gefäß gegangen war, konstant bleibende Verhältnisse, so daß man nach dem in 3. beschriebenen Verfahren mehrere Stromspannungskurven aufnehmen konnte (vgl. Tab. 6).

Tabelle 6 (Meßgefäß 4).

Elektrodenabstand $d = 0,185$ cm.			Elektrodenabstand $d = 0,11$ cm		
V	V/d	$I \cdot 10^{10}$	V	V/d	$I \cdot 10^{10}$
300	1620	0,6	300	2730	0,95
500	2700	0,9	500	4550	1,5
1000	5400	1,8	1000	9100	3,0

Der Strom ist der Feldstärke proportional und bei konstant gehaltener Feldstärke vom Plattenabstande unabhängig.

Nun wurde das Gefäß zum Hineinbringen von Zusätzen geöffnet. Zu diesem Zwecke wurde es unter eine weite, mit trockenem Stickstoff gefüllte Glasglocke gebracht und dann das Ansatzrohr bei *F* (Fig. 6) abgebrochen. Über die Öffnung wurde ein Glashütchen gestülpt und durch einen Gummiring zwischen diesem und der Röhre ein guter Verschuß erzielt; außerdem wurde noch eine Quecksilberdichtung angebracht.

Durch das Eindringen des Stickstoffes in das Gefäß war, wie durch Messungen festgestellt wurde, die Leitfähigkeit des Äthers nicht merklich erhöht worden. Es war nun weiter beabsichtigt, dem Äther kleine, abgewogene Mengen von Wasser zuzusetzen. Dieser Plan kam jedoch nicht zur Ausführung, da der Verschuß sich nach kurzer Zeit infolge einer Änderung der Zimmertemperatur öffnete und die Flüssigkeit dadurch mit der äußeren Luft in Berührung kam; außerdem floß eine kleine Menge Quecksilber in das Gefäß. Hierdurch war der Äther natürlich verunreinigt worden. Wenn sich auch über die Art und Menge der Verunreinigungen keine Angaben machen lassen, so kann man doch soviel sagen, daß die nach erneuter Anbringung des Verschlusses beobachteten Veränderungen im Verhalten des Äthers auf sie zurückzuführen sind.

Die Leitfähigkeit war durch den Vorgang ungefähr auf das Zehnfache gestiegen. Im übrigen zeigte sich auch jetzt die stets beobachtete Erscheinung, daß sie bei längerem Durchgang eines Stromes abnahm. Nachdem sie unter die Hälfte des Anfangswertes gesunken war, änderte sie sich kaum noch, und man konnte nun die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung und dem Elektrodenabstande untersuchen. Um sicher zu sein, daß sich während der Messungen die Eigenschaften des Äthers und der Elektroden nicht änderten, wurde folgendes Verfahren gewählt: Es wurde zuerst immer eine Spannung von 1000 Volt angelegt, bis der Strom ziemlich konstant geworden war; dann wurde möglichst schnell auf eine niedrigere Spannung umgeschaltet und gemessen. Sofort nach der Messung wurde dann wieder auf 1000 Volt zurückgegangen. Beim Variieren des Plattenabstandes wurde die

Spannung (1000 Volt) nicht abgenommen. Außerdem wurde vor und nach der ganzen Reihe der Beobachtungen und zwischen denselben Messungen in der Nullage der Elektroden, also beim kleinsten Abstände, vorgenommen.

Die Resultate der verschiedenen so aufgenommenen Messungsreihen sind in der absoluten Größe der Werte natürlich etwas verschieden, zeigen aber im übrigen große Übereinstimmung; eine derselben ist in Tab. 7 wiedergegeben.

Tabelle 7 (Meßgefäß 4).

V	$I \cdot 10^{10}$		
	$d = 0,25 \text{ cm}$	$d = 0,11 \text{ cm}$	$d = 0,16 \text{ cm}$
1000	Vor der Messungsreihe 25,0		
1000	22,0	25,0	22,0
500	12,9	14,4	12,8
1000	22,0	25,0	21,9
300	8,1	9,8	8,4
1000	22,0	25,0	22,0
100	3,0	3,7	3,3
1000	22,4	25,6	22,7
1000	Nach der Messungsreihe 24,1		

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, daß sich die Zustände im Äther während der Messungen nicht bemerkenswert geändert haben; erst am Schlusse ist das Leitvermögen etwas gesunken, und es mag sein, daß die Werte der letzten Reihe im Vergleich zu den anderen etwas zu niedrig liegen.

Im übrigen zeigt ein Vergleich zwischen Tab. 6 und 7, daß durch das Hineinbringen der Verunreinigungen das Verhalten des Äthers ganz anders geworden ist. Zwar ist der Strom, solange man den Abstand konstant läßt, der Feldstärke beinahe proportional — er sinkt nur ein wenig bei den höheren Spannungen. Ändert man jedoch die Feldstärke durch Variieren des Plattenabstandes, so bleibt bei gleicher Gesamtspannung die Stromstärke fast unverändert. Ohne Berücksichtigung der kleinen Abweichungen kann man daher die Resultate dahin zusammenfassen, daß der Strom dem Produkte aus Feldstärke und Elektrodenabstand ungefähr proportional sei. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Ergebnis wird im folgenden Kapitel gegeben.

9. Die Messungen an dem Gefäße 5 mit den Silberelektroden sind in Tab. 8 und in Fig. 7 dargestellt. Es zeigte sich hier wie immer bei gut getrockneten Silberelektroden nur eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit durch einen Stromstoß. Nach der Ausführung dieser Messungen wurde das Ansatzrohr *F* aufgebrochen und in einer Kapillare etwas Wasser hineingebracht. Einige nach dem Wasserzusatz gemachte Messungen sind in Tab. 9 wiedergegeben.

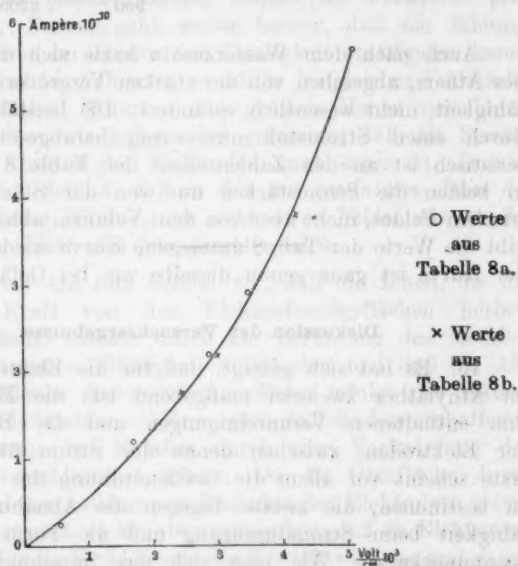


Fig. 7.

Tabelle 8 (vgl. Fig. 7). Meßgefäß 5 vor dem Wasserzusatz.

a) Messungen mit verschiedenen Spannungen. $d = 0,175$.

V	V/d	$I \cdot 10^{10}$
100	570	0,25
300	1700	1,2
500	2850	2,2
600	3450	2,9
900	5100	5,7

b) Messungen bei verschiedenen Elektrodenabstand. $V = 900$.

d	V/d	$I \cdot 10^{10}$
0,365 cm	2450	1,75
0,3	3000	2,2
0,215	4200	3,8
0,175	5100	5,7

Tabelle 9 (Meßgefäß 5 nach dem Wasserzusatz).

a) $d = 0,13$ cm.b) $d = 0,28$ cm.

V	V/d	$I \cdot 10^{10}$	V	V/d	$I \cdot 10^{10}$
100	770	1,9	100	850	0,7
400	3070	9,2	300	1070	2,9
700	5400	18,0	400	1420	4,2
900	6900	24,0	700	2500	8,0
			900	3200	10,3

Auch nach dem Wasserzusatz hatte sich das Verhalten des Äthers, abgesehen von der starken Vergrößerung der Leitfähigkeit, nicht wesentlich verändert. Die Leitfähigkeit wurde durch einen Stromstoß nur wenig herabgesetzt. Charakteristisch ist an den Zahlenreihen der Tab. 8 und 9, daß in beiden die Stromstärken nur von der Stärke des elektrischen Feldes, nicht aber von dem Volumen abhängen. Fig. 7 gibt die Werte der Tab. 8 durch eine Kurve wieder; die Form der Kurve ist ganz genau dieselbe wie bei Gefäß 1 (Fig. 4).

Diskussion der Versuchsergebnisse.

10. Es hat sich gezeigt, daß für die Elektrizitätsleitung im Äthyläther zweierlei maßgebend ist: die Menge der in ihm enthaltenen Verunreinigungen und die Beschaffenheit der Elektroden, zwischen denen der Strom übergeht. Die erste scheint vor allem die Größenordnung der Leitfähigkeit zu bestimmen, die zweite dagegen die Abnahme der Leitfähigkeit beim Stromdurchgang und die Form der Stromspannungskurve. Wie man sich das Zusammenwirken der beiden Faktoren zu denken hat, kann man am besten aus den Ergebnissen der zuletzt beschriebenen Versuche sehen. Ich beginne mit der Besprechung der Versuche mit Platinelektroden.

In gut gereinigtem Äther hat sich die Stromstärke zwischen den Platinelektroden als reine Funktion der Feldstärke ergeben, unabhängig vom Elektrodenabstand, und zwar ist sie der Feldstärke einfach proportional, wie im Ohmschen Gesetz. Keineswegs läßt sich das aber so deuten, daß wir es mit einer Flüssigkeit von konstantem Leitvermögen zu tun hätten. Nimmt man das Äquivalentleitvermögen der Ionen im Äther

zu ungefähr 100 an und berechnet nach der Langevinschen Formel den Wiedervereinigungskoeffizienten, so ergibt eine kleine Überslagsrechnung, daß man bei der geringen Zahl der vorhandenen Ionen bei den von mir angewandten Feldstärken schon Sättigungsstrom haben müßte. Demnach ist die gemessene Stromstärke einfach der Zahl der in der Sekunde neugebildeten Ionen proportional, und das Versuchsergebnis ist dahin zu deuten, *daß die Geschwindigkeit, mit der die stromleitenden Ionen gebildet werden, einfach der Feldstärke proportional ist.* Daraus geht weiter hervor, daß die Bildung der Ionen nicht im Innern der Flüssigkeit stattfinden kann. Denn wenn das der Fall wäre, so müßte bei gleicher Feldstärke in einem größeren Volumen eine größere Menge von Ionen gebildet werden; wir haben aber gefunden, daß die Stromstärke vom Abstand der Elektroden unabhängig ist. Daraus ergibt sich der Schluß, *daß in dem gut gereinigten Äther die Ionen durch eine Wirkung des elektrischen Feldes nur an der Oberfläche der Elektroden freigemacht werden.*

Stellen wir uns nun einmal vor, daß die Ionen, die die elektrische Kraft von den Elektrodenoberflächen herbeischafft, zunächst einfach durch die Berührung des Metalles mit der homogenen Flüssigkeit entstanden und daß die Abnahme der Menge der gelieferten Ionen infolge des Stromdurchganges dadurch zu erklären wäre, daß die ionenschaffende Kontaktwirkung des Metalles durch eine Veränderung der Oberfläche verschlechtert würde. Da die Oberfläche durch die auf ihr niedergeschlagenen Produkte der Elektrolyse jedenfalls verändert wird, so könnte man denken, daß die Elektrolyse die Ursache für die Veränderung der Kontaktwirkung und damit auch für das Heruntergehen der Leitfähigkeit wäre. Die Leitfähigkeit müßte dann um so schneller sinken, je stärker der durchgeleitete Strom ist. Gegen eine derartige Auffassung spricht zunächst, daß man bei dem Meßgefäß, in dem die Stromstärke bei weitem die kleinste war, nämlich dem Gefäß 3b, gerade auch die bei weitem schnellste Abnahme der Leitfähigkeit beobachten konnte. Es zeigte sich hier, daß bei einer Stromdichte von weniger als 10^{-11} Amp. schon die kurze Zeit von 2 Sekunden ausreichte, um das Leitvermögen auf die Hälfte herabzusetzen, während in dem Gefäß 4 viel stärkere Ströme länger hindurchgehen konnten, ohne die Leitfähigkeit merk-

lich zu verkleinern. Zu noch auffallenderen Widersprüchen kommt man aber, wenn man die Vorgänge quantitativ verfolgt. In der Zeit von 2 Sekunden wurden etwa $1,5 \cdot 10^{-11}$ Coulomb für jedes Quadratcentimeter der Elektrodenoberfläche durch die Flüssigkeit transportiert. Da das Elementarquantum $1,56 \cdot 10^{-19}$ beträgt, so entspricht dem die Zahl von rund $1 \cdot 10^8$ Ionen, die auf jedem Quadratcentimeter der Elektroden niedergeschlagen wurden. Rechnen wir den Durchmesser eines Platinatoms zu $2,5 \cdot 10^{-8}$ cm, so finden wir, daß auf ungefähr 16000000 Atome der Oberfläche immer ein durch den Strom überführtes Ion kommt. Es ist undenkbar, daß dadurch die Oberfläche so verändert werden kann, daß sie nur noch die halbe Kontaktwirkung auf die Flüssigkeitsmoleküle ausübt. In anderen Versuchen war die übergegangene Elektrizitätsmenge, die zu einer bedeutenden Herabsetzung der Leitfähigkeit führte, zwar größer, aber selbst wenn man das Tausendfache rechnet, kommt man immer noch zu einer so geringen Zahl von Ionen pro Quadratcentimeter, daß man die Hypothese der Kontaktwirkung in dieser Form nicht halten kann.

Dagegen lassen sich die beobachteten Tatsachen leicht verstehen, wenn man annimmt, daß sich an der Elektrodenoberfläche stets ein gewisser Vorrat von Ionen absetzt, und daß das elektrische Feld davon einige in die Flüssigkeit hineinreibt. Einige Ionen haften fester, andere sitzen lockerer; es ist dann klar, daß eine große Feldstärke mehr Ionen von den Elektroden abreißt als eine kleine. Da ferner die Fähigkeit, Ionen aufzunehmen und sie festzuhalten, von der Beschaffenheit der Metalloberfläche abhängen muß, so ist leicht zu verstehen, warum die Beschaffenheit der Elektroden für den Charakter der Stromleitung entscheidend ist. Durch einen Stromstoß wird der vorhandene Ionenvorrat vermindert, und so erklärt sich auch ganz von selber das Sinken der Leitfähigkeit beim Hindurchgehen eines Stromes.

Besonders anschaulich wird nach dieser Theorie das Verhalten des Meßgefäßes 3b. Hier deuten die beobachteten Erscheinungen darauf hin, daß an den Platinelektroden nur ganz wenige geladene Teilchen klebten, die das elektrische Feld von ihnen abriß. Einige, die sehr locker saßen, rissen sehr bald ab; andere folgten dem Feld erst nach mehr oder

weniger langer Zeit, bis schließlich kaum noch Teilchen abgingen. Überließ man dann das Gefäß längere Zeit sich selber, so setzten sich nach und nach wieder geladene Partikelchen an den Elektroden ab; aber es dauerte viele Stunden, bis man einen Stromstoß von der alten Größe wieder bekommen konnte.

Offenbar war der Äther hier gerade besonders gut gereinigt. In anderen Proben, wie wir im Gefäß 4 eine gehabt haben, setzten sich schneller Ionen am Platin ab, und man konnte sogar einen konstanten Strom bekommen. Wir müssen annehmen, daß die Ionen von Stoffen herrühren, die im Äther gelöst sind (Wasser usw.). Je mehr gelöst ist, um so größer ist der Ionenvorrat an den Elektroden. Wir müssen ferner annehmen, daß von den vorhandenen Ionen andauernd ein gewisser Bruchteil verloren geht (etwa durch Zurückdiffundieren in die Flüssigkeit und Wiedervereinigung), so daß sich ein statistisches Gleichgewicht zwischen den sich fortwährend absetzenden und den wiederverschwindenden Ionen herstellt. Auf diese Weise ist es zu erklären, daß schließlich an den Elektroden ein konstanter Ionenvorrat sitzt und daß daher eine bestimmte Feldstärke in dem Gefäß 4 auch einen ganz bestimmten Strom auslöst. Es kann nun sein, daß bei großen Feldstärken der größte Wert der für den Strom verfügbaren Ionen wenigstens annähernd erreicht wird. Dieser Wert ist, wenn der Strom stationär geworden ist, gleich der Menge der sich pro Sekunde am Platin absetzenden Ionen. Man kann es so verstehen, daß Schröder, der stets den stationären Wert beobachtet hat, den der Strom nach einiger Zeit annimmt, Sättigungsstromkurven erhalten hat, während die von mir benutzte Methode ein anderes Resultat gibt (Tab. 6).

11. Das Verhalten des Äthyläthers in dem Meßgefäß 4 nach seiner Verunreinigung ist etwas komplizierter (vgl. Tab. 7). Es zeigt sich hier nicht nur eine Abhängigkeit der Stromstärke vom elektrischen Feld, sondern auch vom Abstände der Elektroden, also vom Volumen, und zwar in der Weise, daß der Strom bei gleicher Feldstärke mit dem Volumen bedeutend steigt. Ich schließe daraus, daß in dieser Ätherprobe auch eine Volumionisierung vorhanden war und setze deshalb:

$$(1) \quad I = I' + I'',$$

wo I' den Strom der Ionen bedeuten soll, die von den Ober-

flächen losgerissen wurden, und I'' den Strom der im Äther entstandenen Ionen. Es sei weiter:

$$(2) \quad I' = C \cdot E,$$

wo E die Feldstärke in Volt/cm bedeutet und C eine Konstante sein soll. Die Beziehung zwischen Stärke des Stromes I'' und der zwischen den Elektroden herrschenden Spannung V wird mit guter Annäherung durch die Thomsonsche Formel wiedergegeben:

$$(3) \quad V = \frac{R \cdot I''}{\sqrt{1 - \frac{I''}{I_m''}}},$$

wo R den Widerstand bei unendlich schwachem Strom und I_m'' den Sättigungsstrom bedeuten soll. Bezeichnen wir mit d den Elektrodenabstand und mit Q die infolge der Dissoziation im Äthyläther pro Sekunde entstehenden positiven und negativen Ionenladungen im Kubikzentimeter, so ist

$$(4) \quad I_m'' = Q \cdot d.$$

Die Größe

$$(5) \quad Q = \frac{I_m''}{d}$$

muß von d unabhängig sein; sie kann aber möglicherweise von der Feldstärke

$$(6) \quad E = \frac{V}{d}$$

abhängen. Nennen wir weiter die Äquivalentleitfähigkeit der im Äther gebildeten Ionen u , die Äquivalentladung F , den Wiedervereinigungskoeffizienten a , dann ist:

$$(7) \quad R = \frac{d}{u} \cdot \sqrt{\frac{a \cdot F}{Q}}.$$

Für a gilt in flüssigen Medien die Langevinsche Beziehung:

$$(8) \quad \frac{a \cdot K}{u} = 1,$$

wo K die Dielektrizitätskonstante des Äthyläthers im praktischen Maßsystem¹⁾ bedeuten soll. Wir haben somit:

$$(9) \quad R = d \sqrt{\frac{F}{u \cdot K \cdot Q}}.$$

1) G. Mie, Lehrbuch der Elektrizität, p. 89ff.

Eine kleine Rechnung ergibt nun aus der Thomsonschen Formel folgende Beziehung:

$$(10) \quad Q = \frac{I''}{d} + \left(\frac{I''}{E}\right)^2 \cdot \frac{F}{u \cdot K}.$$

Wir müssen jetzt versuchen, die Konstante C in Gleichung (2) und die Konstante $F/u \cdot K$ (d. h. also u) so zu wählen, daß die sich ergebenden Werte von Q , wenn man sie als Funktion von $E = V/d$ darstellt, für die drei Abstände $d = 0,11$ cm,

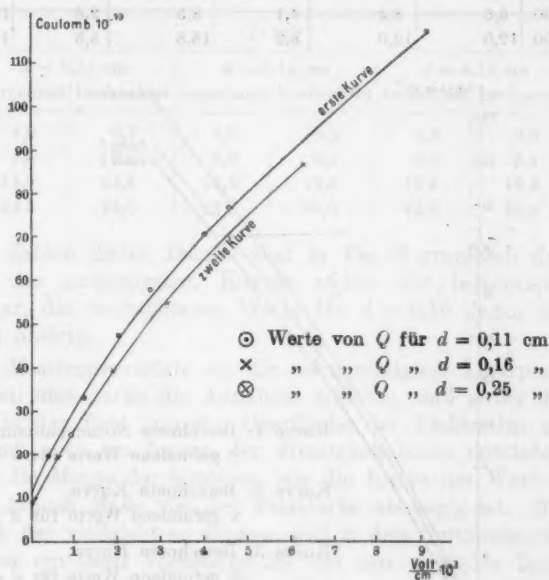


Fig. 8.

$d = 0,16$ cm, $d = 0,25$ cm auf einem einzigen glatten Kurvenzug liegen. Man erreicht dies, wenn man die Werte $C = 1,32 \cdot 10^{-13}$ und $u = 100$ wählt, die auch gut zu unseren Annahmen passen: der Strom $I' = 1,32 \cdot 10^{-13}$. E ist ungefähr viermal so groß als der in der reinen Ätherprobe (Tab. 6) gefundene Wert, und die Leitfähigkeit u ist von derselben Größenordnung wie die der gewöhnlichen Elektrolyte in Wasser. Die Konstante der Formel (10) ist dann:

$$\frac{F}{u \cdot K} = \frac{1}{4} \cdot 10^{10}.$$

Die bei den verschiedenen Abständen gefundenen Stromstärken sind dann nach Gleichung (2) folgendermaßen zu zerlegen:

Tabelle 10.

V	$d = 0,11 \text{ cm}$		$d = 0,16 \text{ cm}$		$d = 0,25 \text{ cm}$	
	I'	I''	I'	I''	I'	I''
100	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$0,8 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$0,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
300	3,6	6,2	2,5	5,9	1,6	6,5
500	6,0	8,4	4,1	8,5	2,6	10,3
1000	12,0	13,0	8,2	13,8	5,3	16,4

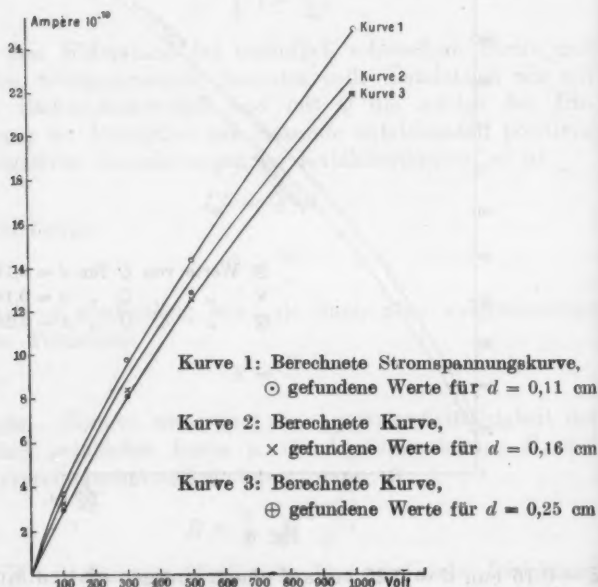


Fig. 9.

Die Formel (10) ergibt nun für Q bei den Abständen $d = 0,11 \text{ cm}$, $0,16 \text{ cm}$ und $0,25 \text{ cm}$ drei Wertereihen, von denen die erste und dritte genau auf einem Kurvenzuge liegen, während die Reihe für $d = 0,16 \text{ cm}$ einen Kurvenzug liefert, der etwas unter dem ersten und ziemlich parallel mit ihm verläuft (Fig. 9). Wir haben schon bei Tab. 7 bemerkt, daß

die bei $d = 0,16$ cm beobachteten Werte vielleicht verhältnismäßig zu niedrig sind.

Rechnen wir mit den Werten Q der ersten Kurve und mit $F/u \cdot K = 1/4 \cdot 10^6$, $C = 1,82 \cdot 10^{-13}$ nach den Formeln (1), (2), (3), (4), (9) zurück, so erhalten wir die in der folgenden Tab. 11 als „berechnet“ angeführten Zahlen:

Tabelle 11.

V	$I \cdot 10^{10}$					
	$d = 0,11$ cm		$d = 0,16$ cm		$d = 0,16$ cm	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
100	4,0	3,7	3,6	3,3	2,9	3,0
300	9,6	9,8	9,0	8,4	8,1	8,1
500	14,3	14,4	13,5	12,6	12,6	12,9
1000	24,9	25,0	22,7	22,0	22,0	22,0

Die Zahlen dieser Tabelle sind in Fig. 9 graphisch dargestellt; die ausgezogenen Kurven stellen die berechneten Werte dar, die beobachteten Werte für $d = 0,16$ liegen alle etwas zu niedrig.

Die Messungsergebnisse an der verunreinigten Ätherprobe lassen sich also durch die Annahme erklären, daß außer den Ionen, die das Feld von der Oberfläche der Elektroden abreißt, auch noch im Innern der Flüssigkeit Ionen entstehen, und daß die Menge der letzteren, wie die Kurve der Werte Q zeigt, in hohem Maße von der Feldstärke abhängig ist. Man kann sich das vielleicht so denken, daß in dem verunreinigten Äthyläther ein Stoff vorhanden ist, der nur wenig in Ionen dissoziiert wird, und der von den Elektroden an ihrer Oberfläche angereichert wird. Das elektrische Feld bringt diesen Stoff mit den Ionen zugleich, die ihn vielleicht mechanisch mitreißen mögen, in den Äthyläther hinein. Auf diese Weise würde die gelöste Menge des Stoffes, die ohne elektrisches Feld nur sehr klein ist, durch das Feld ganz beträchtlich vermehrt, und da die Elektroden den austretenden Stoff immer wieder adsorbieren, stellt sich schnell ein statistisches Gleichgewicht her. Man versteht nach dieser Theorie leicht, daß große Feldstärken viel mehr von dem Stoff frei machen, als kleine, und daß daher die durch diesen Vorgang im Äthyläther sich

bildenden Ionen mit der Feldstärke beträchtlich zunehmen. Daß der elektrische Strom aus den Elektroden Verunreinigungen herausholen und sie dem Äthyläther zuführen kann, hat schon J. Schröder gezeigt, indem er längere Zeit eine hohe Wechselspannung an seine Platinelektroden anlegte (l. c. p. 134). Er erhielt dann eine ganz beträchtliche, bleibende Steigerung der Leitfähigkeit.

12. Die Versuche mit den Silberelektroden in Meßgefäß 5, sowie in 1 und 3 b zeigen, daß sich an Silber aus dem Äthyläther stets, ob er nun sehr rein oder weniger rein ist, Ionen absetzen, und daß in diesem Fall die Ionen sich immer so schnell erneuern, daß sie durch einen kleinen Stromstoß nicht in bemerkenswerter Weise verringert werden. Die Ionen haften ziemlich fest an den Elektroden und werden erst durch große Feldstärken in größerer Menge herausgetrieben. Die Stromstärke wächst deshalb schneller an als die Spannung, und man bekommt niemals auch nur die Andeutung eines Sättigungsstromes. Die Zuführung von Wasser in das Meßgefäß 5 erhöhte die Zahl der an den Elektroden frei werdenden Ionen bedeutend. Es trat aber keine Ionisierung im Innern der Flüssigkeit ein; denn auch in den Zahlen der Tab. 9 kann man eine Abhängigkeit des Stromes nur von der Feldstärke, nicht vom Volumen konstatieren. Wasser scheint also im Innern des Äthyläthers nur wenig ionisiert zu werden, dagegen an der Silberoberfläche reichlich Ionen zu liefern. Man ist versucht, anzunehmen, daß das Silber das im Äthyläther vorhandene Wasser fast völlig an seiner Oberfläche adsorbiert und teilweise ionisiert. Das elektrische Feld reißt aus der Wasserhaut des Metalles die Ionen heraus, während die Wassermoleküle fest am Silber haften und nicht mitgerissen werden. Wenn das Silber sich wirklich gegenüber dem Platin durch ein starkes Adsorptionsvermögen auszeichnet, so ist auch der Unterschied der beiden Metalle in dem sehr reinen Äther des Gefäßes 3 zu erklären. Das Silber hat hier den ganzen verfügbaren Vorrat von ionenbildenden Stoffen gesammelt und ist, trotzdem dieser sehr gering ist, im Vergleich zum Platin immerhin noch reich an Ionen. Am Platin setzt sich nur ab und zu ein Partikelchen aus der Flüssigkeit ab, und es bildet sich so ein spärlicher, schnell erschöpfter Vorrat an Ionen.

Temperaturkoeffizient des Leitvermögens.

13. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit wurde nicht untersucht; doch zeigte sich stets bei zufälligen Erwärmungen, die bei dem Meßgefäß 4 eintraten, wenn ein starker Hilfsstrom lange Zeit durch die Magnetspule geflossen war, daß der Strom abnahm; nach dem Abkühlen stieg er dann wieder auf den alten Wert. Negative Temperaturkoeffizienten wurden auch von Schröder bei Versuchen mit ungeglühten Elektroden beobachtet (l. c. p. 151), während er bei seinen Versuchen mit ausgeglühten Platinelektroden positive Temperaturkoeffizienten fand (l. c. p. 143). Ob die Temperatur einen Einfluß hat auf die Menge der an den Elektroden abgesetzten Ionen oder auf die Festigkeit, mit der sie an diesen haften, oder auch auf beides, läßt sich noch nicht sagen.

Resultate.

1. Die Dissoziation des reinen Äthyläthers ist äußerst gering; die bisher beobachteten Leitfähigkeiten sind nur durch das Vorhandensein von Fremdstoffen zu erklären.

2. Geringe Mengen solcher Fremdstoffe liefern aber nicht etwa dadurch Ionen, daß sie im Äthyläther dissoziiert werden; die Ionen, die die Stromleitung besorgen, werden vielmehr an den Elektroden gebildet, von denen die gelösten Stoffe adsorbiert und in Ionen gespalten werden. Das elektrische Feld reißt die Ionen von den Elektroden los, ein schwaches nur die locker sitzenden, ein starkes auch die fester haftenden. Die Stromstärke wächst daher nur mit der Feldstärke; sie ist unabhängig vom Flüssigkeitsvolumen, d. h. vom Elektrodenabstand. Sie hängt aber außerdem in hohem Maße von den Mengen der Fremdstoffe ab, die dem Äther zugesetzt sind.

3. Gut getrocknete Elektroden von Platin und von Silber zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten.

Platin adsorbiert die ionenbildenden Stoffe nur schwach und gibt die an seiner Oberfläche gebildeten Ionen sehr leicht ab. Es gibt deswegen im ersten Moment nach dem Anlegen der Spannung einen verhältnismäßig starken Strom; aber schon nach kurzer Zeit sinkt beim Durchgehen des Stromes die Leitfähigkeit ganz beträchtlich, weil die Zahl der am Platin haftenden Ionen schnell vermindert wird.

Silber adsorbiert die ionenbildenden Stoffe weit stärker und hält die Ionen an seiner Oberfläche ziemlich fest. Bei Silberelektroden nimmt daher die Leitfähigkeit beim Durchgange des Stromes nur wenig ab.

Aus der schwachen Adsorptionskraft der Platinelektroden erklärt sich der von J. Schröder beobachtete Sättigungsstrom. Schröder hat stets den stationären Endwert beobachtet, auf den der Strom sinkt, wenn er einige Minuten lang durch den Äthyläther gegangen ist. Wenn der Strom aber stationär geworden ist, so müssen die von ihm weggeführten Ladungen, vermehrt um die durch Diffusion in die Flüssigkeit abgehenden Ionenladungen, gerade den am Platin in derselben Zeit durch Adsorption und Dissoziation neu entstehenden Ionenladungen gleich geworden sein. Bei genügend großen Spannungen treten die Verluste durch Diffusion zurück und der stationäre Strom ist gleich der pro Zeiteinheit am Platin neugebildeten Ionenladung, also ein Sättigungsstrom.

4. In einer einzigen, ziemlich unreinen Ätherprobe konnte außer der Ionisation an den Elektrodenoberflächen auch noch eine Volumenionisation nachgewiesen werden. Die Messungen an dieser Ätherprobe machen es wahrscheinlich, daß auch der in der Flüssigkeit dissoziierende Stoff zum größten Teil erst durch das elektrische Feld aus den Elektroden herausgetrieben wurde, zusammen mit den aus den Elektroden austretenden fertigen Ionen.

Vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. Mie im Physikalischen Institut der Universität Greifswald angefertigt. Ich möchte mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer für sein stets bewiesenes Interesse und seine freundliche Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 16. August 1915.)

**3. Über eine modifizierte Fassung
der Hypothese der molekularen Unordnung und
des Äquipartitionsgesetzes der kinetischen Energie;
von E. A. Holm.**

Inhalt:

- § 1. Herleitung der Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsfunktion des schweren Gases nach der älteren und der modernen Fassung statistisch-mechanischer Untersuchungen.
- § 2. Bemerkungen über die Verteilungsfunktion des schweren Gases.
- § 3. Bemerkungen über die Langevinsche Verteilungsfunktion des paramagnetischen Gases.
- § 4. Modifizierte Fassung der Hypothese der molekularen Unordnung und des Äquipartitionsgesetzes der kinetischen Energie.
- § 5. Berichtigung der Verteilungsfunktion des schweren Gases für die molekulare Weglänge.
- § 6. Berichtigung der Verteilungsfunktion des paramagnetischen Gases für die molekulare Weglänge.
- § 7. Zusammenfassung.

Bezeichnungen:

- M Molekulargewicht.
- N Anzahl Moleküle pro Grammolekül.
- $R = Nk$ (k Plancksche Konstante).
- T absolute Temperatur.
- E Summe der kinetischen und der potentiellen Energie der N Moleküle.
- ϱ, p Dichtigkeit bzw. Druck.
- g Beschleunigung der Schwere.
- H magnetisierende Feldstärke.
- J spezifische magnetische Intensität.
- J_m spezifische magnetische Sättigungsintensität.
- χ spezifische Suszeptibilität.
- $m = M : N$ Masse des Moleküls.
- I, I' Hauptträgheitsmomente des Molekülschwerpunktes (I' um die Achse des Moleküls).
- $m = mJ_m$ molekulares magnetisches Moment (nach der Achse gerichtet).

- ϵ , λ kinetische bzw. potentielle Energie des Moleküls.
 σ Durchmesser der molekularen Wirkungssphäre.
 l , B mittlere Weglänge bzw. Anzahl Zusammenstöße in der Zeiteinheit der Moleküle mit der Geschwindigkeit V .
 L , Ω , Γ mittlere Weglänge und mittlere Geschwindigkeit bzw. mittlere Anzahl Zusammenstöße in der Zeiteinheit sämtlicher Moleküle.
 x , y , z , u , v , w Koordinaten bzw. Geschwindigkeitskomponenten des Schwerpunktes eines Moleküls A zur Zeit t .
 ψ , φ , θ , p , q , r Eulersche Winkel der Hauptträgheitsachsen des Schwerpunktes bzw. Winkelgeschwindigkeiten um dieselben (θ zwischen der m -Achse und H ; r um die m -Achse) zur Zeit t .
 $V = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$; $s \cos(\gamma - \varphi) = p$, $s \sin(\gamma - \varphi) = q$.
 X , Y , Z Komponenten einer äußeren Kraft im Punkte x , y , z .
 ξ , η , ζ , u , v , w , θ bzw. im Zeitmomente t des nächstfolgenden Zusammenstoßes von A mit einem anderen Molekül B .
 $\mathfrak{B} = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$.
 u' , v' , w' Geschwindigkeitskomponenten des Schwerpunktes von B zur Zeit t .
 ξ , η , ζ Koordinaten des Berührungspunktes der Wirkungssphären von A und B („Stoßpunkt“).
 α Winkel zwischen dem vom Mittelpunkte ξ , η , ζ nach dem Berührungspunkte ξ , η , ζ gerichteten „Stoßradius“ des Moleküls A und seiner Geschwindigkeit \mathfrak{B} .
 β Winkel zwischen der Ebene durch diesen Stoßradius und \mathfrak{B} und einer im Raume festen Ebene durch \mathfrak{B} .
 \bar{u} , \bar{v} , \bar{w} , \bar{u}' , \bar{v}' , \bar{w}' Geschwindigkeitskomponenten von zwei anderen Molekülen \bar{A} bzw. \bar{B} , welche auch im Punkte ξ , η , ζ zusammenstoßen, und in der Weise, daß der Stoßradius von \bar{B} mit dem von \bar{A} gleichgerichtet ist und die Geschwindigkeitskomponenten der beiden Moleküle nach dem Stoß gleich u , v , w , u' , v' , w' bzw. sind.
 $\bar{\mathfrak{B}} = \sqrt{\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2}$.
 $\bar{\alpha}$ Winkel zwischen dem Stoßradius des Moleküls \bar{A} und seiner Geschwindigkeit $\bar{\mathfrak{B}}$.
 $d\omega$ ein gemeinsames Flächenelement der Wirkungssphären von A und B oder von \bar{A} und \bar{B} um den Punkt ξ , η , ζ .
 u_1 , v_1 , w_1 Geschwindigkeitskomponenten von B nach dem Stoßradius von A bzw. nach zwei dazu senkrechten Achsenrichtungen.
 \bar{u}_1 , \bar{v}_1 , \bar{w}_1 Geschwindigkeitskomponenten von B nach dem Stoßradius von \bar{A} bzw. nach zwei dazu senkrechten Achsenrichtungen.
 $f(x, y, z, u, v, w) dx dy dz du dv dw$ Anzahl Moleküle, deren Schwerpunkt und „Geschwindigkeitspunkt“ im Element $dx dy dz du dv dw$ zwischen den Grenzen x und $x + dx$, ... w und $w + dw$ liegen.

§ 1. Herleitung der Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsfunktion des schweren Gases nach der älteren und der modernen Fassung statistisch-mechanischer Untersuchungen.

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand des „schweren Gases“ ist zuerst von Boltzmann¹⁾ behandelt worden. Wir setzen voraus, daß das Gas aus einer sehr großen Anzahl (N) von gleichen Molekülen mit einer elastischen, inkompressiblen und glatten Wirkungssphäre besteht. Dieselben stehen in thermischer Wechselwirkung miteinander in einem Gefäß mit elastischen und glatten Wänden.

Den Boltzmannschen Überlegungen liegt eine Betrachtung der Veränderung des Zustandes des Gases in dem unendlich kleinen Zeitintervall t bis $t + dt$ zugrunde. Für einen während dieser Zeit ablaufenden Zusammenstoß ist also zu setzen $t = t$; in Übereinstimmung hiermit sind in den Formeln unten die der Zeit t entsprechenden Bezeichnungen durch gleichbedeutende bei t ersetzt. Wir nehmen ein Element

$$(1) \quad G = \int \dots \int dx dy dz du dv dw du' dv' dw'$$

an, innerhalb dessen der Schwerpunkt eines Moleküls noch einen so großen Spielraum hat, daß, obwohl alle Variablen zwischen sehr engen Grenzen eingeschlossen sind, doch noch eine sehr große Anzahl von Molekülen ihre Variablen darin haben.²⁾ Für die betreffenden Moleküle wird nun die Anzahl der Zusammenstöße im Bereich $d\omega$ und in der Zeit dt , nach dem Prinzip der „molekularen Unordnung“ in der Form des zuerst von Clausius³⁾ angewandten sog. Stoßzahlansatzes, gleich

$$(2) \quad 4f(x, y, z, u, v, w) f(x, y, z, u', v', w') (V \cos \alpha - u_1) G d\omega dt,$$

wobei als Bedingung für das Zustandekommen des Stoßes gilt:

$$(3) \quad V \cos \alpha > u_1 > -\infty.$$

1) L. Boltzmann, Wien. Ber. 72 II. p. 427. 1875; Vorlesungen über Gastheorie I. p. 98 f. 1896. Bei der obigen Darstellung sind auch Arbeiten von C. H. Wind (Wien. Ber. 106 II. p. 21. 1897), J. H. Jeans (Dynamical Theory of Gases, Chap. II. Cambr. 1904) und O. Postma (Proc. Amst. 9 II. p. 496. 1907) berücksichtigt.

2) Vgl. L. Boltzmann, Vorlesungen 2. p. 108.

3) R. Clausius, Pogg. Ann. 105. p. 245 f. 1858; 115. p. 34. 1862.

Für die Moleküle, deren Schwerpunkt und Geschwindigkeitspunkt im Element

$$G = \int \dots \int dx dy dz da dv dw da' dv' dw'$$

liegen, erhält man ganz analog für die Anzahl Zusammenstöße in demselben Bereich und in derselben Zeit:

$$\begin{aligned} & 4 f(x, y, z, a, v, w) f(x, y, z, a', v', w') (\bar{V} \cos \bar{\alpha} - a_1) \bar{G} d\omega dt \\ & = 4 f(x, y, z, a, v, w) f(x, y, z, a', v', w') (V \cos \alpha - u_1) \bar{G} d\omega dt. \end{aligned}$$

Wird ferner das Gebiet G so gewählt, daß nach dem Stoß der Zustandsbereich gleich G ist, so gilt nach Liouville¹⁾ $\bar{G} = G$. Der totale, durch die Zusammenstöße in der Zeit dt verursachte Zuwachs der Anzahl Moleküle mit Schwerpunkt und Geschwindigkeitspunkt im Element

$$dO = dx dy dz du dv dw$$

kann also geschrieben werden:

$$(4) \quad 4 dO dt \iiint (ff'' - ff'') (V \cos \alpha - u_1) du' dv' dw' d\omega.$$

Der entsprechende Zuwachs durch die ungestörte Bewegung der Moleküle im Kraftfelde ist:

$$(5) \quad -dO dt \left[u \frac{\partial f}{\partial x} + v \frac{\partial f}{\partial y} + w \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial u} + Y \frac{\partial f}{\partial v} + Z \frac{\partial f}{\partial w} \right].$$

Um stabile Verhältnisse im Gase zu ermöglichen, muß die Summe von (4) und (5) verschwinden. Unter Anwendung seines berühmten (an die Voraussetzung der molekularen Ungeordnetheit gebundenen)²⁾ H -Theorems beweist nun Boltzmann zunächst, daß für alle möglichen Zusammenstöße gelten muß:

$$(6) \quad ff'' - ff'' = 0,$$

eine Gleichung, die zuerst von Maxwell³⁾ aufgestellt ist. Unter Hinzuziehung des Prinzips der Erhaltung der Energie und des Satzes von der gleichmäßigen Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes beim Stoß ergibt dieselbe:

1) J. Liouville, Journ. de math. 3. p. 348. 1838.

2) Vgl. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 1. p. 22 u. 23.

3) J. Cl. Maxwell, Phil. Trans. 157. p. 63. 1866.

$$(7) \quad f = \frac{h}{\pi} \sqrt{\frac{h m}{\pi}} \varrho e^{-h m (u^2 + v^2 + w^2)}.$$

Wird dies in die Gleichung

$$(8) \quad u \frac{\partial f}{\partial x} + v \frac{\partial f}{\partial y} + w \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial u} + Y \frac{\partial f}{\partial v} + Z \frac{\partial f}{\partial w} = 0$$

eingeführt, so bekommt man

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} h = \text{const.}; \quad \frac{\partial \lg \varrho}{\partial x} &= 2hmX, \quad \frac{\partial \lg \varrho}{\partial y} = 2hmY, \quad \frac{\partial \lg \varrho}{\partial z} = 2hmZ; \\ \therefore \varrho &= \varrho_0 e^{-2hm\Lambda}, \end{aligned} \right.$$

wo Λ das Potential des äußeren Kraftfeldes und ϱ_0 die Dichtigkeit für $\Lambda = 0$ bedeutet. Im Falle der Schwere gilt, wenn die z -Achse vertikal und positiv nach oben ist,

$$(10) \quad \varrho = \varrho_0 e^{-2hmgs},$$

die sog. barometrische Höhenformel.

Die oben beschriebene Berechnungsmethode ist von Boltzmann¹⁾ selbst und von Watson²⁾ erweitert worden. Wir nehmen an, daß das Molekül ein materielles System bildet, dessen Lage und Bewegungszustand — „Phase“ — zur Zeit t durch r generalisierte Koordinaten q_1, \dots, q_r und zugehörige generalisierte Momente p_1, \dots, p_r bestimmt ist, und daß

$$f(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) dq_1 \dots dq_n \cdot dp_1 \dots dp_n = f d\tau$$

die Anzahl Moleküle bezeichnet, deren Phase im Element $d\tau$ liegt.

Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß der Gleichgewichtszustand des Gases durch die Zusammenstöße nicht gestört wird, drückt sich dann durch eine Gleichung ähnlich wie (6) aus. Sie wird genügt durch

$$(11) \quad f = C e^{-2h[s(q, p) + \lambda(q)],}$$

wo die potentielle Energie $\lambda(q)$ des Moleküls durch äußere und intramolekulare Kräfte verursacht sei und C eine Konstante bezeichnet.

Die Formeln (7) und (9) oder die allgemeinere (11) beanspruchen offenbar eine exakte Lösung des Problems zu

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 217 f.; vgl. K. v. Wesendonk, Physik. Zeitschr. 8. p. 179. 1907.

2) Vgl. S. H. Burbury, Kinetic Theory of Gases, p. 37f. Camb. 1899. — Die Watsonsche Arbeit ist mir nicht zugänglich gewesen.

sein. Dasselbe kann nun aber auch auf eine andere Weise behandelt werden, welche auch von Boltzmann¹⁾ angewandt und von Jeans²⁾ weiter entwickelt worden ist. Dabei wird gezeigt, daß die genannten Formeln nur die *wahrscheinlichste* Verteilung angeben. Wir denken uns den „ $2r$ -dimensionalen Raum“ (den „ μ -Raum“) der Variablen q_1, \dots, p_r in gleich große Elemente $d\tau$ zerteilt. Die Wahrscheinlichkeit W einer beliebigen Verteilung $F(q_1, \dots, p_r)$ der Molekülphasen über diese Elemente ist dann gegeben durch

$$W = \frac{N!}{H(F d\tau)!},$$

woraus in üblicher Annäherung (bis auf eine Konstante) hervorgeht:

$$\lg W = - \int F \lg F d\tau.$$

Die wahrscheinlichste Verteilung f ist dann so zu bestimmen, daß

$$(12) \quad \int f \lg f d\tau = \min.$$

mit den Nebenbedingungen:

$$(13) \quad \int (\epsilon + \lambda) f d\tau = E, \quad \int f d\tau = N.$$

Mit Hilfe des Variationsprinzips ergibt sich hieraus die Formel (11).

Die verschiedenen Elemente $d\tau$ werden von Boltzmann und Jeans als gleichberechtigt angesehen. Gegen diese Auffassung sind jedoch von Postma³⁾ Einwände erhoben. P. Ehrenfest⁴⁾ führt eine besondere Gewichtsfunktion G ein, welche die „Wahrscheinlichkeit a priori“ ausdrückt, „daß die Phase eines *individuellen* von unseren N Molekülen im Elemente dq_1, \dots, dp_r des μ -Raumes liegt, wobei die ‚Gewichtsfunktion‘ der Forderung $\int G d\tau = 1$ genüge — das Integral über den unendlichen μ -Raum erstreckt“. Die ent-

1) L. Boltzmann, Wien. Ber. 76 II. p. 373. 1877; vgl. Vorlesungen über Gastheorie 1. § 6.

2) J. H. Jeans, Phil. Mag. (6) 4. p. 585. 1902; 5. p. 597. 1903; Dynamical Theory of Gases, Chap. III, V. Cambr. 1904.

3) O. Postma, Proc. Amst. 8 II. p. 630. 1906; vgl. 10 II. p. 391. 1908.

4) P. Ehrenfest, Physik. Zeitschr. 15. p. 659. 1914.

sprechende Verteilungsfunktion wird von der Form (11), mit G multipliziert. Durch passende Wahl von G gelangt Ehrenfest so zu dem Planckschen¹⁾ Ansatz von Energiequanten und dessen Varianten.

Nach der klassischen kinetischen Gastheorie haben bei derselben Temperatur alle Gasmoleküle gleiche mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad (r), was als das Gesetz der Äquipartition der kinetischen Energie bekannt ist. Aus (7) ergibt sich auch für die mittlere kinetische Energie der translatorischen Bewegung des schweren Gasmoleküls nach den Achsenrichtungen:

$$(14) \left\{ \begin{aligned} & \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h m (u^2 + v^2 + w^2)} u^2 du dv dw \\ & : \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h m (u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw \\ & = \frac{m u^2}{2} = \frac{m v^2}{2} = \frac{m w^2}{2} = \frac{1}{4 h}. \end{aligned} \right.$$

Als „kinetische Definition“ der absoluten Temperatur gilt ferner die Beziehung

$$(15) \quad h = \frac{1}{2 k T}.$$

In den Überlegungen unten wird die mittlere molekulare Weglänge in die Formeln eingeführt. Für die der Geschwindigkeit V entsprechende mittlere Weglänge hat man²⁾:

$$(16) \quad \frac{1}{l} = \frac{B}{V} = \frac{\Omega}{2 \sqrt{2} V L} \left[e^{-h m V^2} + \frac{8 V^2 + \pi \Omega^2}{2 \sqrt{\pi} V \Omega} \int_0^{\sqrt{h m} V} e^{-\mu^2} d\mu \right],$$

wo der Wert von B auf den Ausdruck (2) gegründet ist. Innerhalb einer Fehlergrenze von etwa 2,5 Proz. läßt sich, nach O. E. Meyer³⁾, schreiben:

$$(17) \quad l = \frac{\sqrt{2} V L}{\sqrt{V^2 + \Omega^2}}.$$

Hierbei bedeutet L die Maxwellsche³⁾ mittlere mole-

1) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, § 148f. 1906; 2. Aufl. § 125f. 1913; vgl. Berl. Ber. 1914. p. 918.

2) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Math. Zusätze, §§ 32 u. 37. 2. Aufl. 1899.

3) J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) 19, p. 28. 1860.

kulare Weglänge, welche durch $L = \Omega : \Gamma$ ausgedrückt ist. Eine andere Definition dieser Größe rührt von Tait¹⁾ her. Er setzt:

$$(18) \quad L_T = \int_0^{\infty} l e^{-h m V^2} V^2 dV : \int_0^{\infty} e^{-h m V^2} V^2 dV = 0,9581 L.$$

Nach Clausius²⁾ ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül im Gase eine Wegstrecke s frei zurücklegt, im Intervall $s + ds$ aber anstößt, gleich:

$$(19) \quad \frac{1}{l} e^{-\frac{s}{l}} ds.$$

Unter Einführung von $s = V(t - t)$ läßt sich dieser Ausdruck auch schreiben:

$$(20) \quad \frac{V}{l} e^{-\frac{V(t-t)}{l}} dt.$$

Hieraus folgt, daß der mittlere Weg des Moleküls vom letzten Zusammenstoß bis zu dem Zeitpunkt t oder von diesem Zeitpunkte bis zum nächsten Stoß gleich dem mittleren Wert l des ganzen Weges von einem Stoß bis zum nächsten ist.

§ 2. Bemerkungen über die Verteilungsfunktion des schweren Gases.

Für die Herleitung der Formeln (7) und (9) oder der allgemeineren (11) durch die Methode der Stoßanalyse müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein. Die Anzahl Moleküle soll sehr groß und ihre lineare Ausdehnung im Vergleich mit der mittleren molekularen Weglänge sehr klein sein. Gegenüber der Zeit, in der ein Molekül von den übrigen Molekülen nicht beeinflusst wird, kann man die Dauer des Stoßes vernachlässigen. Der Fall einer gleichzeitigen Einwirkung zwischen drei oder mehreren Molekülen kommt verhältnismäßig selten vor. Schließlich ist die Gültigkeit des Stoßzahlansatzes (2) vorausgesetzt. Diesem Ausdruck legt Boltzmann die „mole-

1) P. G. Tait, Edinb. Trans. **33**. p. 74. 1886; vgl. L. Boltzmann, Wien. Ber. **96** II. p. 905. 1887; Vorlesungen über Gastheorie I. p. 73.

2) R. Clausius, Pogg. Ann. **105**. p. 245 f. 1858; **115**. p. 21 u. 22. 1862; vgl. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I. p. 71 u. 72.

kulare Unordnung“, Burbury¹⁾ eine „assumption A“ und Jeans²⁾ das „molecular chaos“ zugrunde. Der letztgenannte Autor glaubt nachzuweisen, daß das molekulare Chaos in dem Falle unendlich kleiner Moleküle wirklich vorhanden ist.

Was seine eigene (die moderne) Methode zur Herleitung der Verteilungsformel anbelangt, meint Jeans³⁾ aber, daß sie *nicht* an die eben genannte Bedingung (des molekularen Chaos) gebunden ist. Die Richtigkeit dieser Anschauung ist jedoch von Burbury⁴⁾ und Postma⁵⁾ bestritten worden. In der Tat sagt nun Jeans⁶⁾, daß das Maxwell'sche Gesetz (7) „is the same whether the spheres are of finite size or are infinitesimal. It remains the same right up to the extreme case in which the spheres are packed so tightly in the containing vessel that they cannot move“. Eine Stütze dieser Auffassung kann man auch darin finden, daß die Herleitung des genannten Gesetzes von O. E. Meyer⁷⁾ und Pirogoff⁷⁾ augenscheinlich von der Größe der Moleküle unabhängig ist. Übrigens ist zu bemerken, das die betreffende Geschwindigkeits-

1) S. H. Burbury, *Kinetic Theory of Gases*, § 17, Cambr. 1899; *Phil. Mag.* (6) 6, p. 529. 1903; vgl. J. Bertrand, *Compt. rend.* 122, p. 963, 1083, 1174, 1314. 1896; *Journ. de Phys.* (3) 5, p. 285. 1896; L. Boltzmann, *Compt. rend.* 122, p. 1173, 1314. 1896; C. del Lungo, *Rend. R. Acc. dei Lincei* (5) 5, 1 Sem. p. 467. 1896.

2) J. H. Jeans, *Dynamical Theory*, p. 14 u. 53f. — Dieser Autor unterscheidet zwischen Stoßzahlansatz und molekularem Chaos; vgl. hierüber P. u. T. Ehrenfest, *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik*, *Enz. d. math. Wiss.* 4, 2 II. Heft 6, p. 49. Note 161. 1912.

3) J. H. Jeans, *Phil. Mag.* (6) 5, p. 619; 6, p. 720. 1903; 7, p. 468. 1904; *Dynamical Theory*, p. 49 u. 52.

4) S. H. Burbury, *Phil. Mag.* (6) 5, p. 134; 6, p. 529. 1903; 7, p. 467. 1904; 11, p. 463. 1906.

5) O. Postma, *Proc. Amst.* 8 II, p. 635. 1906; vgl. auch das über die Hypothese der molekularen Unordnung in § 3 unten Gesagte.

6) J. H. Jeans, *Dynamical Theory*, § 57.

7) O. E. Meyer, *Kinetische Theorie*, *Math. Zusätze*, § 9f. 1899. J. H. Jeans (*Dynamical Theory*, p. 52) scheint freilich nicht mit der Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung von diesen Autoren einverstanden zu sein; soweit ich finden kann, ist aber dieselbe Methode (§ 13) von O. Postma, *Proc. Amst.* 9 II, p. 495. 1907, in seiner Kritik der Arbeiten von Boltzmann, Jeans und Gibbs benutzt worden.

verteilung von mehreren Autoren auch auf den *flüssigen* Zustand angewandt worden ist.¹⁾

Burbury²⁾ dagegen meint, daß für ein Gas, dessen Dichtigkeit nicht unendlich klein ist, eine „correlation of velocities“ vorhanden ist. Nach diesem Autor drückt sich die Geschwindigkeitsverteilung eines Systems elastischer Sphären aus durch:

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} B e^{-A Q}, \quad Q = m \sum (u_\mu^2 + v_\mu^2 + w_\mu^2) \\ \quad + \sum \sum b_{\mu\nu} (u_\mu u_\nu + v_\mu v_\nu + w_\mu w_\nu), \end{array} \right.$$

wo die Summation sich über sämtliche Sphären erstreckt und $b_{\mu\nu}$ eine Funktion des Abstandes derjenigen beiden Sphären ist, für welche die Indizes μ und ν gelten. (B ist unabhängig von u, v, w .)

Bezüglich der Formeln (7) und (9) oder (10) ist insbesondere von Loschmidt³⁾ hervorgehoben, daß ein schweres Gas in thermodynamischem Gleichgewicht keine gleichmäßige Temperatur haben kann (es sollte unten wärmer und oben kälter sein), eine Bemerkung jedoch, die von Boltzmann⁴⁾ als unbegründet zurückgewiesen ist.

Burbury⁵⁾ hat ausgesprochen, daß auch die Boltzmannsche Anwendung der Gleichung (8) zur Herleitung von (9) nur unter Voraussetzung unendlich kleiner Moleküle richtig ist. Um auch die Molekülgröße zu berücksichtigen, leitet er

1) Unabhängig voneinander von H. Kamerlingh Onnes, Verh. d. K. Ak. van Wet. Amst. 1881. Arch. Néerl. 30. p. 123. 1896; J. B. Hannay, Proc. Roy. Soc. 33. p. 294. 1882; J. Buchanan, Phil. Mag. (5) 25. p. 165. 1888; G. Jäger, Wien. Ber. 99 II. p. 679, 860. 1890; W. Voigt, Gött. Nachr. 1896. p. 341. Unter Anwendung der Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen von Meyer und Pirogoff (in ihrer ursprünglichen, von Meyer gegebenen Deutung) leitet Buchanan tatsächlich das Maxwell'sche Gesetz für eine Flüssigkeit ab.

2) S. H. Burbury, Kinetic Theory, Chap. VIII.

3) J. Loschmidt, Wien. Ber. 73 II. p. 135 u. 366. 1876; 75 II. p. 287; 76 II. p. 209. 1877.

4) L. Boltzmann, Wien. Ber. 74 II. p. 503. 1876; 75 II. p. 68. 1877; 78 II. p. 22. 1878. Ein ähnlicher Einwurf ist später auch von A. Schmidt (Gerlands Beiträge zur Geophysik 4. p. 1. 1899; 6. p. 156. 1903; Ann. d. Phys. 8. p. 924. 1902; 10. p. 449. 1903) erhoben, aber von F. M. Exner (Ann. d. Phys. 7. p. 683; 9. p. 967. 1902) widerlegt.

5) S. H. Burbury, Kinetic Theory, §§ 28, 29, 44, 103; vgl. Proc. Roy. Soc. 57. p. 302. 1895; Proc. Math. Soc. 26. p. 439. 1895.

zunächst, mit Hilfe des Virialsatzes von Clausius, den Ausdruck:

$$(22) \quad p = \left(1 + \frac{\kappa}{2}\right) \frac{\varrho}{2hm}, \quad \kappa = \frac{2\pi\sigma^2\varrho}{3m}$$

ab. Dies wird in

$$dp = -\varrho dA$$

eingeführt; es ergibt sich dann

$$\varrho = \varrho_0 e^{-2hmA} \cdot e^{-(u-u_0)},$$

wo κ_0 den Wert von κ für $A=0$ bedeutet. Mit Rücksicht auf die oben erwähnte „correlation of velocities“ muß jedoch diese Formel auf

$$(23) \quad \varrho = \varrho_0 e^{-2hm\tau A} e^{-(u-u_0)}$$

berichtigt werden, wo τ eine Funktion der b in (21) ist. Für kleine Werte von κ wird b klein und $\tau = 1 - \frac{1}{2} \Sigma b^2$.

Was nun die Burburysche Berichtigung von (9) betrifft, so ist zunächst offenbar, daß diese Formel nicht für ein Gas von größerer Dichtigkeit ϱ gelten kann. Setzen wir nämlich den oben von Jeans betrachteten Grenzfall voraus, in dem die inkompressiblen Moleküle einem so großen Druck ausgesetzt sind, daß sie dicht aneinander liegen, so muß notwendigerweise die Dichtigkeit in der ganzen Gasmasse konstant sein.¹⁾

Wenden wir aber auf diesen Fall die obigen Formeln an, so ergibt sich, nach (22), für ein konstantes ϱ auch ein konstantes κ ; außerdem wird, nach der Definition des τ in (23), auch diese Größe konstant (und $\neq 0$). Solchenfalls kann jedoch die Gleichung (23) nicht gelten. In der Tat ist die Formel (22) für kleine Werte der mittleren molekularen Weglänge nicht anwendbar.

Bei einer Behandlung desselben Problems setzt Jeans²⁾

1) Denkt man sich z. B. eine Säule von Sauerstoff von 10000 m Höhe und bei 0° C, so wächst, nach der barometrischen Höhenformel (10), die Dichtigkeit des Gases vom oberen bis zum unteren Ende der Säule ungefähr im Verhältnis 4:1. Dies sollte nun aber ganz unabhängig von dem absoluten Wert der Dichtigkeit oder des Druckes im Gase gelten, und somit auch z. B. für einen Druck von 10000 Atm. (d. h. von der Größenordnung des Oberflächendruckes vom Wasser) am unteren Ende. Solchenfalls müssen aber notwendigerweise die Wirkungssphären der dort befindlichen Moleküle einander gegenseitig durchdringen.

2) J. H. Jeans, Dynamical Theory, p. 156f.

den durch die thermische Molekularbewegung verursachten Druck ganz einfach gleich $\varrho : 2hm$. Seine Überlegungen können somit auch nicht zu einem richtigen Resultat führen.

Die Formel (9) muß offenbar so berichtigt werden, daß sie für eine unendlich kleine mittlere molekulare Weglänge einen konstanten Wert von ϱ ergibt.

§ 3. Bemerkungen über die Langevinsche Verteilungsfunktion des paramagnetischen Gases.

In seiner kinetischen Theorie des Paramagnetismus setzt Langevin¹⁾ voraus, daß die Moleküle eines zweiatomigen Gases ein konstantes magnetisches Moment besitzen, das nach der Molekülachse gerichtet ist, und daß ihre thermische Bewegung sich der gleichrichtenden Einwirkung des magnetisierenden Feldes entgegenstellt. Dem im Felde befindlichen Molekül wird nun von Langevin eine potentielle Energie $-mH \cos \vartheta$ zugeschrieben; durch Vergleichung dieser Größe mit mA in (9) und unter Berücksichtigung von (15) ergibt sich dann unmittelbar als paramagnetische Verteilungsfunktion:

$$(24) \quad f = K' e^{\frac{mH \cos \vartheta}{kT}},$$

wo K' von ϑ unabhängig ist. Hieraus bekommt man für die spezifische Intensität:

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} J &= \frac{1}{m} \int_0^\pi m \cos \vartheta \cdot f \sin \vartheta d\vartheta : \int_0^\pi f \sin \vartheta d\vartheta = J_m \left(\coth a - \frac{1}{a} \right), \\ a &= \frac{J_m H M}{R T}. \end{aligned} \right.$$

Im Falle eines kleinen H konvergiert diese Formel gegen

$$(26) \quad J = \frac{J_m^2 H M}{3 R T}; \quad \chi = \frac{C}{T}, \quad C = \frac{J_m^2 M}{3 R},$$

was das Curie-Langevinsche Magnetisierungsgesetz der paramagnetischen Stoffe ausdrückt.

Tatsächlich läßt sich nun auch die Funktion (24) nach den beiden in § 1 beschriebenen Methoden genau ableiten, wobei die Gleichung (8) durch eine entsprechende mit Winkel-

1) P. Langevin, Ann. de Chim. Phys. (8) 5. p. 114f. 1905.

koordinaten und Winkelgeschwindigkeiten zu ersetzen ist.¹⁾ Aus (24) geht hervor, daß jede Stellung der magnetischen Achse des Moleküls im Raume nicht gleich wahrscheinlich ist, sondern daß eine mit der Richtung des Feldes H zusammenfallende bevorzugt ist.

Bezüglich dieses Resultates ist aber daran zu erinnern, daß nach der Maxwellschen Verteilungsformel (7), welche ja nach Boltzmann auch für das schwere Gas gelten dürfte, trotz der Wirksamkeit der Schwerkraft, jede Bewegungsrichtung des schweren Moleküls im Raume gleiche Wahrscheinlichkeit hat.²⁾ In der Tat steht jedoch diese Tatsache — welche von Boltzmann beobachtet und hervorgehoben ist — in Übereinstimmung mit der oben erwähnten Hypothese der „molekularen Unordnung“, über die der genannte Autor äußert³⁾: „Wegen der Unmöglichkeit, die Positionen aller Moleküle zu jeder Zeit zu berechnen, wie der Astronom die Position aller Planeten berechnet, ist ohne diese Annahme überhaupt der Beweis eines Lehrsatzes der Gastheorie möglich“. „Auch Kirchhoff⁴⁾ steckt die Annahme, daß der Zustand molekular-ungeordnet sei, schon in die Definition des Wahrscheinlichkeitsbegriffes.“ Dasselbe läßt sich unzweifelhaft auch über die Überlegungen von Planck⁵⁾ sagen. Dieser Autor benutzt den Satz, daß „in der Natur alle Zustände und alle Vorgänge, welche zahlreiche unkontrollierbare Bestandteile enthalten, elementar ungeordnet sind“, und ist der Meinung, „die makroskopischen Vorgänge verlaufen nur dann eindeutig, im Sinne des zweiten Hauptsatzes, wenn die Hypothese der molekularen Unordnung erfüllt ist, sonst nicht“. Nachzutragen ist, daß Sackur⁶⁾ die betreffende Hypothese auch auf chemische Vorgänge anwendet, indem „jede von

1) In diesem Falle kann offenbar durch die translatorische Bewegung des Moleküls keine Änderung von f bewirkt werden.

2) Vgl. A. Schmidt, Gerlands Beiträge zur Geophysik 4. p. 10. 1899; 6. p. 158. 1903.

3) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 1. p. 22.

4) G. Kirchhoff, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, p. 145, Zeile 5 von oben. 1894.

5) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl. § 113f. 1913.

6) O. Sackur, Ann. d. Phys. 36. p. 980. 1911.

selbst eintretende chemische Reaktion zu einer Vermehrung der molekularen Unordnung führt“.

Ist nun der Zustand des schweren Gases nach Boltzmann molekular-ungeordnet, so gilt dies dagegen nicht für den Zustand des paramagnetischen nach Langevin, denn wenn man mit Boltzmann ein Volumenelement im Gase abgrenzt, das „zwar unendlich klein ist, aber doch noch sehr viele Moleküle enthält“, so sind ja, nach dem oben Gesagten, die magnetischen Achsen dieser Moleküle *nicht* in allen Richtungen gleich verteilt. In der Tat ergibt eine strenge Anwendung der Hypothese der molekularen Unordnung auf diesen Fall, wie es unmittelbar aus (25) hervorgeht, *überhaupt keine resultierende Magnetisierung des Gases!*

In Anbetracht der klassischen Untersuchungen von Curie¹⁾ ist aber die Formel (26) als sichergestellt für ein (mäßig verdichtetes) paramagnetisches Gas bei höherer Temperatur zu betrachten, und gewinnt dadurch unwiderleglich die Langevinsche Grundvorstellung über das Problem an Wahrscheinlichkeit. Dies führt jedoch mit Notwendigkeit dahin, daß die Hypothese der molekularen Unordnung entweder *fehlerhaft* oder von Boltzmann *auf eine unrichtige Weise angewendet worden ist*.

Unter habe ich mich (vorläufig) der letzterwähnten Erklärungsart angeschlossen und die Hypothese in modifizierter Weise sowohl auf das schwere als auf das paramagnetische Gas angewendet. Die so berechneten Verteilungsfunktionen der beiden Probleme erweisen auch — wenn sie nur in derselben Annäherung ausgedrückt werden — Übereinstimmung hinsichtlich der molekularen Unordnung (vgl. § 6).

Die obige Vergleichung zwischen der paramagnetischen Verteilungsfunktion (24) und der Geschwindigkeitsverteilung (7) des schweren Gases kann kaum über ihr Verhalten zum Prinzip der molekularen Ungeordnetheit hinaus getrieben werden. Dagegen muß ein näherer Zusammenhang zwischen (24) und der Dichtigkeitsverteilung (10) des schweren Gases — oder der allgemeineren Formel (9) — vorhanden sein. In § 2 wurde nun die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß (9) so zu berichtigen ist, daß die Formel für eine gegen Null abnehmende mittlere molekulare Weglänge gegen einen konstanten Wert kon-

1) P. Curie, Ann. de Chim. Phys. (7) 5. p. 335f. 1895.

vergiert. Solchenfalls läßt sich voraussagen, daß auch (24) nur für eine gewisse Verdünnung des paramagnetischen Gases gelten kann und in entsprechender Weise abzuändern ist, oder so, daß die Formel für verschwindende mittlere molekulare Weglänge eine konstante Dichtigkeit der Richtungen der magnetischen Achse der Moleküle im Raume ergibt. *Für dicht aneinander liegende Moleküle dürfte somit, nach der kinetischen Erklärung des Paramagnetismus, die Magnetisierbarkeit des Gases gleich Null sein.* Auch diese Tatsache ergibt sich aus der Theorie unten (vgl. § 6).

§ 4. Modifizierte Fassung der Hypothese der molekularen Unordnung und des Äquipartitionsgesetzes der kinetischen Energie.

Die in § 1 beschriebenen klassischen Methoden zur Herleitung der Verteilungsfunktion des schweren Gases oder der allgemeineren Formel (11) berücksichtigen nur den Zustand des Molekülsystems *in einem einzigen Zeitmoment*. Bei Anwendung der Methode der Stoßanalyse wurde die durch die Zusammenstöße der Moleküle und durch die ungestörte Bewegung derselben im potentiellen Kraftfelde bewirkte Veränderung der Verteilungsfunktion im unendlich kleinen Zeitintervall t bis $t + dt$ berechnet und gleich Null gesetzt. Bei der anderen Methode arbeitete man mit einer Zerteilung des Raumes der der Zeit t entsprechenden generalisierten Koordinaten und Momente des Moleküls in Elemente (von gleichem oder verschiedenem Gewicht) und schätzte die Verteilung der Molekülphasen über dieselben nach den Gesetzen des Zufalles. Hierbei wurden die Zusammenstöße gar nicht berücksichtigt.

Bekanntlich ist diese Behandlungsweise heutigentags bevorzugt, unter anderem deshalb, weil durch dieselbe „die mühsame Analyse der Zusammenstöße ganz umgangen wird“. ¹⁾ Die Zusammenstöße — zwischen den Molekülen — machen aber gerade *den hauptsächlichsten Teil* der Erscheinung aus, durch den die „molekulare Unordnung“ erhalten wird! Vernachlässigt man dieselben ganz und gar, d. h. setzt man voraus, daß nur Stöße *an den Gefäßwänden* vorkommen, so sind tatsächlich unendlich viele Verteilungsgesetze eines Systems von elastischen Sphären möglich.

1) J. Kroo, Ann. d. Phys. 42. p. 1354. 1913.

Betrachten wir dann noch einmal die Moleküle des schweren Gases im beliebig herausgegriffenen Zeitmoment t , so stoßen zwei (ausnahmsweise drei usw.) von denselben zur Zeit t zusammen, wobei für die erdrückende Mehrzahl der Zusammenstöße $t-t$ eine *endliche* Zeitdauer ausmacht. Wenn nun auch in Abwesenheit äußerer Kräfte einer vorausgesetzten „molekularen Unordnung“ bei der Zeit t „molekular-ungeordnete“ Zusammenstöße bei der Zeit t entsprechen, so kann dies jedoch (im allgemeinen) *nicht* mehr gelten im entgegengesetzten Falle, wo die Moleküle in der Zeit $t-t$ unter dem ungestörten Einfluß solcher (nur als konservativ angenommener) Kräfte stehen. Nach dem eben Gesagten sind es aber gerade die Zusammenstöße, welche einen molekular ungeordneten Zustand ermöglichen. Zieht man also, in Erinnerung an die in § 3 erwähnte Ansicht von Kirchhoff, Boltzmann und Planck — nach der ja die Hypothese der molekularen Unordnung zur Behandlung von Problemen vorliegender Art unentbehrlich ist — hier überhaupt diese Hypothese heran, so ist sie in erster Linie auf *den Stoßvorgang bei der Zeit t* und nicht auf den Zustand des freischwebenden Moleküls bei der vorhergehenden Zeit t anzuwenden.¹⁾

Wenn nun die Bewegungsrichtung sämtlicher Moleküle zur Zeit t umgekehrt und das betrachtete Molekül bis zum *nächstvorhergehenden* Stoß mit einem anderen Molekül verfolgt wird, so ist natürlich auch für ihn ein molekular-ungeordneter Ablauf anzunehmen.²⁾

Auch über das am Ende von § 1 erwähnte Äquipartitions-gesetz der kinetischen Energie läßt sich eine ähnliche Bemerkung machen. Denn in der Form (14) und (15) geschrieben, drückt es tatsächlich aus, daß die mittlere kinetische Energie *des freischwebenden Moleküls bei der Zeit t* pro Freiheitsgrad gleich $kT:2$ ist. Wie die molekulare Unordnung, so wird nun aber auch das thermische Gleichgewicht gerade durch die Zusammenstöße der Moleküle bewirkt. Wenn man also dasselbe überhaupt mit der kinetischen Energie der Moleküle

1) Vgl. E. A. Holm, Ann. d. Phys. 47. p. 46, 696, 1915.

2) Die paramagnetische Verteilungsfunktion, welche in der in Note I genannten Arbeit (p. 15, 696) vorkommt, erhält eine Berichtigung, wenn man nicht nur den nächstfolgenden, sondern auch den nächstvorhergehenden Stoß des Moleküls berücksichtigt; die aus derselben abgeleitete paramagnetische Magnetisierungsformel ist aber trotzdem richtig (vgl. § 6 unten).

in Zusammenhang zu setzen wünscht, so muß wohl das Gesetz so formuliert werden, daß bei gegebener Temperatur die mittlere kinetische Energie des Moleküls *beim Stoß im Momente t* pro Freiheitsgrad einen bestimmten Wert hat. Als kinetische Definition der Temperatur wird dementsprechend angenommen, statt (14) und (15),

$$(27) \quad \frac{m u^2}{2} = \frac{m v^2}{2} = \frac{m w^2}{2} = \frac{k T}{2}.$$

Offenbar gilt diese Beziehung auch für die kinetische Energie des Moleküls *beim nächstvorhergehenden* Stoß.

Was nun das schwere Gas insbesondere betrifft, so fallen freilich die beiden Temperaturdefinitionen zusammen. Die mittlere kinetische Energie des freischwebenden Gasmoleküls beträgt nämlich nach (14) $3:4h$; als Wert der mittleren Energie beim nächstfolgenden Stoß ergibt sich dann — unter Berücksichtigung aller möglichen Bewegungsrichtungen des Moleküls — $3:4h \mp mgL_T:2$, je nachdem es sich nach oben oder nach unten bewegt. Der Mittelwert hiervon wird aber wieder $3:4h$. Für die mittlere kinetische Energie beim nächstvorhergehenden Stoß erhält man natürlich denselben Ausdruck.¹⁾

Im allgemeinen Falle werden jedoch die Sachen etwas anders liegen. Ist nämlich der Molekularmechanismus eines Körpers so beschaffen, daß das Molekül beim Durchlaufen seiner Bahn seine kinetische Energie beträchtlich um einen mittleren Wert ändert, und kommt zudem eine thermische Wechselwirkung („Stoß“) mit anderen Molekülen hauptsächlich auf jenen Bahnelementen vor, wo die kinetische Energie verhältnismäßig groß bzw. klein ist, so muß bei Temperaturgleichgewicht die kinetische Energie der Molekularbewegung dieses Körpers notwendigerweise kleiner bzw. größer als $RT:2$ (pro Freiheitsgrad und Grammolekül) sein. Zur Erklärung der erstgenannten Abweichung vom klassischen Äquipartitionsgesetz ist gegenwärtig die Quantentheorie vorherrschend (vgl. § 1).

§ 5. Berichtigung der Verteilungsfunktion des schweren Gases für die molekulare Weglänge.

Zur Anwendung des in § 4 Gesagten auf den Fall des schweren Gases denken wir uns zunächst vom Punkte x, y, z ,

1) Vgl. die Bemerkung bei Gleichung (43) unten. (L_T ist die Tait'sche — durch (18) ausgedrückte — mittlere molekulare Weglänge.)

u, v, w im generalisierten Raume ein Volumenelement

$$(28) \quad g = \int \dots \int dx dy dz du dv dw$$

beschrieben, das aber, im Gegensatz zu dem Boltzmannschen Element (1), so beschaffen sei, daß innerhalb dessen der Schwerpunkt des Moleküls eine im Vergleich mit den molekularen Dimensionen sehr kleine Beweglichkeit habe. Gleichzeitig wird vom Punkte $\xi, \eta, \zeta, u, v, w$ ein anderes Element

$$g = \int \dots \int d\xi d\eta d\zeta du dv dw$$

durchlaufen, wobei nach Liouville gilt

$$(29) \quad g = g.$$

Dem Stoßpunkte ξ, η, ζ auf der (glatten) Wirkungssphäre des Moleküls ist offenbar auch eine Geschwindigkeit u, v, w zuzuschreiben; ferner muß der Punkt $\xi, \eta, \zeta, u, v, w$ innerhalb eines Elementes

$$\int \dots \int d\xi d\eta d\zeta du dv dw$$

liegen, das mit g kongruent und im Raume gleich gelegen ist (bei unveränderter Richtung des Stoßradius).

Von dem Zeitpunkte t an verfolgen wir nun jedes Molekül bis zum nächsten Zusammenstoß mit einem anderen Molekül im Moment t und beobachten dabei die Variablen $\xi, \eta, \zeta, u, v, w$ sowie die Richtung des Stoßradius. Wenn das letzte Molekül (mit der größten Zeit $t-t$) im Gase zusammengestoßen hat¹⁾, führen wir aufs neue die Operation durch, d. h. fassen (nach Verlauf einer kürzeren oder längeren Zeit) das Molekülsystem wieder ins Auge, verfolgen jedes Molekül bis zum nächsten Zusammenstoß und beobachten die genannten Stoßvariablen. Wird nun dieses Verfahren genügend viele Male wiederholt, so müssen zunächst, gemäß der Hypothese der molekularen Unordnung beim Stoß, die Punkte ξ, η, ζ homogen verteilt sein, nicht nur über Raumelemente, welche sehr viele Moleküle enthalten, sondern auch über solche, welche *klein* sind im Vergleich mit der molekularen Ausdehnung. Wenigstens gilt dies, wenn die Elemente nicht in unmittelbarer

1) Oder vielleicht richtiger ausgedrückt: wenn die erdrückende Mehrzahl Moleküle zusammengestoßen hat.

Nähe der Gefäßwände gewählt werden. Ferner ist, aus demselben Grunde, keine Richtung des Stoßradius im Raume bevorzugt. Bezeichnen wir schließlich durch

$$\psi(\xi, \eta, \zeta, u, v, w) d\xi d\eta d\zeta du dv dw d\omega$$

die relative Anzahl Beobachtungen, bei denen für das Molekül der Stoß im Bereich $d\xi d\eta d\zeta du dv dw d\omega$ abläuft, so folgt gleichfalls aus der genannten Hypothese, daß die Wahrscheinlichkeit des Zustandekommens eines Stoßes zwischen zwei Molekülen A und B , bei dem die Stoßvariablen der beiden Moleküle unmittelbar vor dem Stoß im Bereich

$$\mathfrak{h} = \int \dots \int d\xi d\eta d\zeta du dv dw du' dv' dw' d\omega$$

liegen, durch

$$(30) \quad \psi(\xi, \eta, \zeta, u, v, w) \psi(\xi, \eta, \zeta, u', v', w') \mathfrak{h}$$

ausgedrückt wird. Hierbei kann, nach dem oben Gesagten, das Element \mathfrak{h} so gewählt werden, daß der Punkt ξ, η, ζ eine im Vergleich mit der molekularen Ausdehnung unbedeutende Beweglichkeit darin hat.

Dementsprechend gilt für die Wahrscheinlichkeit des Ablaufens eines Stoßes zwischen zwei anderen Molekülen A und B im Bereich

$$\bar{\mathfrak{h}} = \int \dots \int d\xi d\eta d\zeta d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}' d\bar{\omega}:$$

$$\psi(\xi, \eta, \zeta, \bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) \psi(\xi, \eta, \zeta, \bar{u}', \bar{v}', \bar{w}') \bar{\mathfrak{h}}.$$

Wird ferner für diesen Stoß noch vorgeschrieben, daß die Variablen unmittelbar nach dem Stoß innerhalb des Elementes \mathfrak{h} liegen sollen, so gilt nach Liouville $\bar{\mathfrak{h}} = \mathfrak{h}$. Also ist

$$(31) \quad \psi(\xi, \eta, \zeta, \bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) \psi(\xi, \eta, \zeta, \bar{u}', \bar{v}', \bar{w}') \mathfrak{h}$$

die Wahrscheinlichkeit, daß unmittelbar nach dem Stoß zwischen A und B die Stoßvariablen im Gebiet \mathfrak{h} liegen.

In Übereinstimmung mit der klassischen kinetischen Gastheorie schreiben wir nun vor, als Bedingung für die Stabilität des Gaszustandes, daß (30) und (31) gleich sein sollen, d. h. daß

$$\psi \bar{\psi}' - \psi' \bar{\psi} = 0,$$

welche Gleichung ein Gegenstück zu (6) ist. Unter Hinzuziehung der Stoßgesetze erhält man also¹⁾:

$$(32) \quad \psi(\xi, \eta, \zeta, u, v, w) = \Phi(\xi, \eta, \zeta) e^{-h' m (u^2 + v^2 + w^2)}.$$

Bei der obigen Herleitung dieses Ausdruckes sind offenbar — wie bei der Boltzmannschen von (7) — nur Zusammenstöße zwischen je zwei der Moleküle berücksichtigt worden. Aus (32) ergibt sich nun unmittelbar für die mittlere kinetische Energie des Moleküls beim Stoß im Punkte ξ, η, ζ pro Freiheitsgrad der Wert $1:4 h'$. In Übereinstimmung mit der abgeänderten Definition der absoluten Temperatur in § 4 — Gleichung (27) — ist also zu setzen:

$$(33) \quad h' = \frac{1}{2kT}.$$

Nach (30) und (32) wird die Wahrscheinlichkeit, daß unmittelbar vor einem Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen A und B die Stoßvariablen im Element

$$du' dv' dw' d\omega \int \dots \int d\xi d\eta d\zeta du dv dw = du' dv' dw' d\omega g$$

liegen, gleich

$$\Phi^2(\xi, \eta, \zeta) e^{-h' m (u^2 + v^2 + w^2 + u'^2 + v'^2 + w'^2)} g du' dv' dw' d\omega.$$

Dieser Ausdruck ist zunächst zu integrieren für alle Geschwindigkeitskomponenten u', v', w' des Moleküls B , welche überhaupt einen Zusammenstoß ermöglichen. Zur Vereinfachung der Rechnung mögen diese Komponenten durch u_1, v_1, w_1 ersetzt werden; unter Berücksichtigung einer Bedingung ähnlich wie (3) ergibt sich dann für das Integral:

$$\begin{aligned} & \Phi^2(\xi, \eta, \zeta) e^{-h' m (u^2 + v^2 + w^2)} g d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h' m (v_1^2 + w_1^2)} dv_1 dw_1 \\ & \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h' m u_1^2} du_1 \\ & = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h' m}}^3 \Phi^2(\xi, \eta, \zeta) e^{-h' m (u^2 + v^2 + w^2)} \left[1 + 2 \sqrt{\frac{m h'}{\pi}} \mathfrak{B} \cos \alpha \right. \\ & \quad \left. \int_0^1 e^{-h' m \mathfrak{B}^2 \cos^2 \alpha \cdot \mu^2} d\mu \right] g d\omega. \end{aligned}$$

1) Vgl. E. A. Holm, Ann. d. Phys. 47. p. 46 u. 695. 1915. In dieser Arbeit wurde die Gültigkeit der Verteilung (32) der Stoßvariablen mit dem Werte (33) von h' ohne weiteres angenommen.

Wir führen ferner eine Integration über die Oberfläche des Moleküls A durch und setzen dabei:

$$\Phi(\xi, \eta, \zeta) = a + b \frac{\sigma}{2} \cos \alpha + c \frac{\sigma}{2} \sin \alpha \sin \beta + d \frac{\sigma}{2} \sin \alpha \cos \beta,$$

$$d\omega = \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \sin \alpha d\alpha d\beta,$$

wo sich die Werte der Konstanten a, b, c und d auf den Molekülmittelpunkt ξ, η, ζ von A beziehen. Unter Vernachlässigung von Gliedern proportional σ^2 usw. gegenüber der Einheit erhält man dann:

$$(34) \left\{ \begin{aligned} & \frac{\sigma^2}{8} \sqrt{\frac{\pi}{h'm}}^3 e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} g \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^{2\pi} \left[1 + 2\sqrt{\frac{h'm}{\pi}} \mathfrak{B} \cos \alpha \right. \\ & \quad \left. \int_0^1 e^{-h'm \mathfrak{B}^2 \cos^2 \alpha \cdot \mu^2} d\mu \right] \left[a + b \frac{\sigma}{2} \cos \alpha + c \frac{\sigma}{2} \sin \alpha \sin \beta \right. \\ & \quad \left. + d \frac{\sigma}{2} \sin \alpha \cos \beta \right]^2 d\beta \\ & = \frac{\pi \sigma^2}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h'm}}^3 e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} [a^2 + 2a b q] g, \\ & = \frac{\pi \sigma^2}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h'm}}^3 e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} \Phi^2 \left(\xi + \frac{u}{\mathfrak{B}} q, \eta + \frac{v}{\mathfrak{B}} q, \zeta + \frac{w}{\mathfrak{B}} q \right) g, \\ & q = \mathfrak{B} \sigma \sqrt{\frac{h'm}{\pi}} \int_0^1 \int_0^1 e^{-h'm \mathfrak{B}^2 \mu^2 \nu^2} \nu^2 d\nu d\mu. \end{aligned} \right.$$

Dies ist offenbar die Wahrscheinlichkeit der Existenz des Schwerpunktes und des Geschwindigkeitspunktes des Moleküls A innerhalb des Elementes g unmittelbar *vor* einem Zusammenstoß. In ganz derselben Weise berechnet sich die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins des Schwerpunktes und des Geschwindigkeitspunktes desselben Moleküls innerhalb des Elementes

$$\bar{g} = \int \dots \int d\xi d\eta d\zeta d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w}$$

unmittelbar *nach* einem Zusammenstoß. Hierbei sind die Geschwindigkeitskomponenten $\bar{u}', \bar{v}', \bar{w}'$ des anderen stoßenden Moleküls nach dem Stoß durch $\bar{u}_1, \bar{v}_1, \bar{w}_1$ und die Bedingung (3) durch

$$\cos \alpha > \bar{u}_1 > \mathfrak{B} \cos \bar{\alpha}$$

zu ersetzen. Die genannte Wahrscheinlichkeit wird:

$$(35) \left\{ \begin{aligned} & \frac{\pi \sigma^2}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h'm}} e^{-h'm(\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2)} \Phi^2 \left(\bar{x} - \frac{\bar{u}}{\bar{g}} \bar{q}, \bar{y} - \frac{\bar{v}}{\bar{g}} \bar{q}, \bar{z} - \frac{\bar{w}}{\bar{g}} \bar{q} \right) \bar{g}, \\ & \bar{q} = \bar{g} \sigma \sqrt{\frac{h'm}{\pi}} \int_0^1 \int_0^1 e^{-h'm \bar{v}^2 \mu^2} \bar{v}^2 d\bar{v} d\mu, \end{aligned} \right.$$

ein Resultat, das sich aus (34) durch Umkehrung der Geschwindigkeitsrichtung unmittelbar ableiten läßt.

Wir setzen voraus, daß die (relative) Änderung der äußeren Kraft innerhalb Bereiche, deren lineare Ausdehnung von der Größenordnung der (mittleren) molekularen Weglänge ist, nicht bedeutend ausfällt, sowie daß diese Weglänge klein (oder die Verdünnung des Gases mäßig) ist, und schließlich, daß die Temperatur des Gases nicht in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes liegt (bei dem ja, nach der kinetischen Theorie, die Molekularbewegung ganz und gar aufhört). Solchenfalls läßt sich der Ausdruck (34), unter Berücksichtigung von (29), schreiben:

$$(36) \left\{ \begin{aligned} & \frac{\pi \sigma^2}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h'm}} e^{-h'm(u^2 + v^2 + w^2)} \\ & \quad [1 - 2h'm\{X(\bar{x} - x) + Y(\bar{y} - y) + Z(\bar{z} - z)\}] \\ & \Phi^2 \left(x + \bar{x} - x + \frac{u}{\bar{v}} q, y + \bar{y} - y + \frac{v}{\bar{v}} q, z + \bar{z} - z + \frac{w}{\bar{v}} q \right) q, \\ & q = \sigma \sqrt{\frac{h'm}{\pi}} \int_0^1 \int_0^1 e^{-h'm \bar{v}^2 \mu^2} \bar{v}^2 d\bar{v} d\mu, \end{aligned} \right.$$

welche Annäherung tatsächlich eine Vernachlässigung von Gliedern mit $(\bar{x} - x)^2$, $(\bar{x} - x)\sigma$, σ^2 usw. einschließt.

Von diesem Ausdruck nehmen wir endlich ein Mittel für die verschiedenen Werte der Komponenten $\bar{x} - x$, $\bar{y} - y$, $\bar{z} - z$ der freien Weglänge. Nach der Anschauung von Clausius — Formel (19) — ist nun diese Weglänge im Mittel gleich der zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen im Mittel durchlaufenen, d. h. gleich l . Es genügt dann, in den Ausdruck (36)

$$\bar{x} - x = \frac{u}{\bar{v}} l, \bar{y} - y = \frac{v}{\bar{v}} l, \bar{z} - z = \frac{w}{\bar{v}} l$$

einzuführen. Als Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der

Existenz des Schwerpunktes und des Geschwindigkeitspunktes des Moleküls A innerhalb des Elements (28) zur Zeit t bekommen wir also, unter Vernachlässigung von Gliedern proportional l^2 , $l\sigma$, σ^2 usw.,

$$(37) \left\{ \begin{aligned} \frac{fg}{N} &= \frac{\pi \sigma^2}{2} \sqrt{\frac{\pi^3}{h'm}} e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} \left[1 - \frac{2h'm l}{V} (Xu + Yv + Zw) \right] \\ &\quad \Phi^2 \left(x + \frac{u}{V}(l+q), y + \frac{v}{V}(l+q), z + \frac{w}{V}(l+q) \right) g, \end{aligned} \right.$$

$$(38) \left\{ \begin{aligned} \therefore f &= \frac{\pi \sigma^2 N}{2} \sqrt{\frac{\pi^3}{h'm}} e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} \\ &\quad \left[1 - \frac{2h'm l}{l+q} (Xx_1 + Yy_1 + Zz_1) \right] \Phi^2(x+x_1, y+y_1, z+z_1), \\ x_1 &= \frac{u}{V}(l+q), y_1 = \frac{v}{V}(l+q), z_1 = \frac{w}{V}(l+q). \end{aligned} \right.$$

Es ist nun daran zu erinnern, daß der Herleitung dieser Verteilungsfunktion eine Betrachtung des *nächstfolgenden* Zusammenstoßes des Moleküls zugrunde liegt. In Übereinstimmung mit dem in § 4 Gesagten könnte man aber hierbei ebensogut den *nächstvorhergehenden* Stoß anwenden. Ersetzen wir dann in (35) $\xi, \eta, \zeta, \bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$ durch die Mittelpunktskoordinaten bzw. Geschwindigkeitskomponenten unseres Moleküls bei diesem Stoß, so ergibt sich, durch analoge Rechnungen, ein Wert von f , der gleich dem aus (38) durch Zeichenwechsel von x_1, y_1, z_1 hervorgehenden ist, also:

$$(39) \left\{ \begin{aligned} f &= \frac{\pi \sigma^2 N}{2} \sqrt{\frac{\pi^3}{h'm}} e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} \\ &\quad \left[1 + \frac{2h'm l}{l+q} (Xx_1 + Yy_1 + Zz_1) \right] \Phi^2(x-x_1, y-y_1, z-z_1). \end{aligned} \right.$$

Zur Berechnung der noch unbestimmten Funktion Φ bemerken wir, daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül unmittelbar *nach* einem Zusammenstoß den Schwerpunkt und den Geschwindigkeitspunkt im Bereich (28) habe, nach (39) — oder (35) — gleich

$$(40) \quad \frac{\pi \sigma^2}{2} \sqrt{\frac{\pi^3}{h'm}} e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} \Phi^2 \left(x - \frac{u}{V}q, y - \frac{v}{V}q, z - \frac{w}{V}q \right) g$$

sein muß. In Anbetracht, daß l die mittlere Weglänge eines solchen Moleküls zwischen zwei aufeinander folgenden Zu-

sammenstoßen ist, drückt sich aber die genannte Wahrscheinlichkeit auch durch (37) aus. Jener Wert von Φ , welcher aus der so entstehenden Gleichung hervorgeht, wird jedoch von l , d. h. nach (16), von V abhängig, was im Widerspruch mit der Formel (32) steht. Andererseits ist aber zu bemerken, daß jede Abänderung dieser Formel — welche die der Rechnung zugrunde liegende Geschwindigkeitsverteilung beim Stoß in einem willkürlichen Punkte ξ, η, ζ ausdrückt — die Stabilität des Gaszustandes aufhebt. Es wird dann nur übrigbleiben, aus (37) und (40) *mittlere Werte* für die verschiedenen l zu nehmen und dieselben einander gleich zu setzen. So ergibt sich:

$$(41) \left\{ \begin{aligned} & \left[1 - \frac{2h'm L_T}{L_T + Q} (Xa + Yb + Zc) \right] \Phi^2(x+a, y+b, z+c) \\ & \quad = \Phi^2\left(x - \frac{u}{V}Q, y - \frac{v}{V}Q, z - \frac{w}{V}Q\right), \\ & \quad a = \frac{u}{V}(L_T + Q), \quad b = \frac{v}{V}(L_T + Q), \quad c = \frac{w}{V}(L_T + Q), \\ & \quad Q = \int_{-\infty}^{+\infty} q e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} du dv dw : \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} du dv dw \\ & \quad = \sigma \sqrt{\frac{h'm}{\pi}} \int_0^{\infty} \int_0^1 \int_0^1 e^{-h'm V^2(1+\mu^2)} V^3 v^2 dV dv d\mu \\ & \quad \quad : \int_0^{\infty} e^{-h'm V^2} V^2 dV = \frac{2\sigma}{\pi} \int_0^1 \int_0^1 \frac{v^2 dv d\mu}{(1+v^2\mu^2)^2} = \frac{\sigma}{2\pi}, \end{aligned} \right.$$

wo L_T die Taitsche, durch (18) ausgedrückte mittlere molekulare Weglänge bedeutet.

Ferner erhält man aus (37) — oder (34) — für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül unmittelbar vor einem Stoß den Schwerpunkt und den Geschwindigkeitspunkt im Element (28) habe,

$$\frac{\pi\sigma^3}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h'm}} e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} \Phi^2\left(x + \frac{u}{V}q, y + \frac{v}{V}q, z + \frac{w}{V}q\right) g.$$

Dieselbe wird aber auch gleich dem Ausdrucke (39), multipliziert mit $g:N$. Nehmen wir wieder mittlere Werte, bekommt man also:

$$\left[1 + \frac{2h'm L_T}{L_T + Q} (Xa + Yb + Zc)\right] \Phi^2(x-a, y-b, z-c) \\ = \Phi^2\left(x + \frac{u}{V} Q, y + \frac{v}{V} Q, z + \frac{w}{V} Q\right).$$

Aus dieser sowohl als aus der vorigen Gleichung (41) ergibt sich:

$$\frac{\partial \lg \Phi}{\partial x} = \frac{h'm L_T X}{L_T + 2Q}, \quad \frac{\partial \lg \Phi}{\partial y} = \frac{h'm L_T Y}{L_T + 2Q}, \quad \frac{\partial \lg \Phi}{\partial z} = \frac{h'm L_T Z}{L_T + 2Q}.$$

Unter Einführung des Wertes (41) von Q erhält man hieraus:

$$(42) \quad \Phi = C e^{-h'm \int_0^A \frac{L_T dA}{L_T + \frac{\sigma}{\pi}}},$$

wo A wieder das Potential des äußeren Feldes und C eine Konstante bezeichnet.

Als endgültiger Wert der Verteilungsfunktion des freischwebenden Moleküls ist, in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten, das Mittel aus (38) und (39) anzunehmen. Hierdurch bekommt man:

$$(43) \quad f = \frac{\pi \sigma^2 N}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h'm}} e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)} \Phi^2(x, y, z).$$

In der angenommenen Annäherung, d. h. unter Vernachlässigung von Gliedern proportional l^2 , $l\sigma$, σ^2 usw., dürfte also die Maxwellsche Verteilung der Geschwindigkeiten noch gelten.¹⁾ Unter Berücksichtigung von (33) folgt dann unmittelbar, daß die mittlere kinetische Energie des freischwebenden Moleküls pro Freiheitsgrad gleich $kT:2$ ist, in Übereinstimmung mit dem klassischen Äquipartitionsgesetz — Gleichungen (14) und (15). Wir können also hier schreiben:

$$(44) \quad h' = h.$$

Aus (43) geht ferner hervor, daß die Funktion Φ^2 proportional der Dichtigkeit ϱ ist. Unter Einführung von (42) und (44) in (43) wird dann:

$$(45) \quad f = \frac{h}{\pi} \sqrt{\frac{h'm}{\pi}} \varrho e^{-h'm(u^2+v^2+w^2)}, \quad \varrho = \varrho_0 e^{-2h'm \int_0^A \frac{L_T dA}{L_T + \frac{\sigma}{\pi}}}.$$

1) Wenn die genannten Glieder nicht ausgeschlossen werden, so erhält man aber — was sich leicht beweisen läßt — statt (43) eine *molekulargeordnete* Geschwindigkeitsverteilung.

Diese Berichtigung der Dichtigkeitsverteilung (9) nähert sich bei abnehmender mittlerer molekularer Weglänge L_T einem konstanten Wert (q_0), wie es ja auch, nach § 2, notwendigerweise der Fall sein muß.

Offenbar kann nun die Verteilung (45) *nicht* durch die zweite Methode von § 1 — die der modernen statistischen Mechanik — abgeleitet werden, denn wie bereits bemerkt ist, wird dabei auf keine nähere Betrachtung der Wechselwirkungen der Moleküle eingegangen. Beschränken wir uns aber auf eine Berechnung der Verteilung (32) der Geschwindigkeitskomponenten beim Stoß im willkürlichen Punkte ξ, η, ζ des Gases nach diesem Schema, so hat man zunächst den dreidimensionalen Raum der *Stoßgeschwindigkeiten* u, v, w in Elemente $du dv dw$ einzuteilen und erhält dann, nach (12), für die wahrscheinlichste Verteilung $\psi(u, v, w)$ der Geschwindigkeitspunkte über dieselben:

$$\iiint \psi(u, v, w) \lg \psi(u, v, w) du dv dw = \min.$$

Nach § 4 ist ferner die mittlere kinetische Energie *beim Stoß* für den thermodynamischen Gleichgewichtszustand maßgebend. Die Bedingungsgleichungen (13) werden also hier durch

$$\begin{aligned} \iiint (u^2 + v^2 + w^2) \psi(u, v, w) du dv dw &= \text{const.}, \\ \iiint \psi(u, v, w) du dv dw &= \text{const.} \end{aligned}$$

ersetzt. Mit Hilfe des Variationsprinzipes ergibt sich aus den obigen drei Gleichungen die Verteilung (32). Im Gegensatz zu der vorhergehenden Herleitung dürfte diese nicht an die Bedingung von Zusammenstoßen nur zwischen je zwei der Moleküle gebunden sein.

Natürlich läßt sich nun diese Berechnungsweise sowohl als eine Erweiterung der Methode der Stoßanalyse (nach dem Vorgange von Boltzmann und Watson) auch zur Deduktion des Gegenstückes zu (32) in dem Falle eines mehr zusammengesetzten Moleküls anwenden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül mit r Freiheitsgraden im Stoßaugenblicke t die generalisierten Koordinaten q_1, \dots, q_r und generalisierten Momente p_1, \dots, p_r habe, drückt sich also aus durch:

$$(46) \quad \psi = \Phi e^{-2N\varepsilon(q,p)} \left(h' = \frac{1}{2kT} \right),$$

wo $\varepsilon(q, p)$ die kinetische Energie des Moleküls beim Stoß ist. Denkt man sich die Bahn des Moleküls zur Zeit t bis zum *nächstvorhergehenden* Stoß rückwärts durchlaufen, so kann man offenbar auch für die entsprechenden Werte der Variablen dieselbe Verteilungsfunktion aufstellen. Wie im oben behandelten Falle des schweren Gases, dürfte sich ferner die Funktion Φ im allgemeinen aus einer Betrachtung von zwei aufeinander folgenden Stößen des Moleküls ableiten lassen. Zu bemerken ist, daß sie mit der Hypothese der molekularen Unordnung beim Stoß verträglich sein muß.

§ 6. Berichtigung der Verteilungsfunktion des paramagnetischen Gases für die molekulare Weglänge.

Im Sinne der Langevinschen Auffassung des Paramagnetismus in § 3 nehmen wir im allgemeinen an, daß das magnetische Molekül einen Rotationskörper (mit homogener Massenverteilung) bildet, dessen magnetisches Moment nach der Achse des Moleküls gerichtet ist. Wie bei den Betrachtungen über das schwere Gas in § 5 gehen wir auch hier von der Verteilung der bestimmenden Variablen im Stoßaugenblicke t , d. h. in diesem Falle von der allgemeinen Formel (46) aus. Zu bemerken ist nun, daß die auf das magnetische Molekül wirkende äußere Kraft — das vom magnetisierenden Feld verursachte Drehmoment — keine Änderung der Anzahl Moleküle pro Volumeneinheit im Gase bewirken kann. Alle Punkte auf der Oberfläche der Wirkungssphäre des Moleküls müssen solchenfalls als Stoßpunkte (ξ, η, ζ) gleichberechtigt sein. Weil ferner der Stoßvorgang an sich nicht von der Orientierung der magnetischen Achse des Moleküls im Raume abhängig sein kann, reduziert sich hier die Funktion Φ — im Sinne der molekularen Unordnung beim Stoß — auf eine reine Konstante. Unter Anwendung der Clausiusschen Formel (20) — die in Anbetracht der Konstanz der translatorischen Geschwindigkeit V in diesem Fall ohne jede Beschränkung gilt — ergibt sich dann als Ausdruck der Anzahl Molekularmagnete, deren generalisierte Koordinaten q_1, \dots, q_6 und generalisierte Momente p_1, \dots, p_6 (zur Zeit t) im Bereiche $\int \dots \int dq_1 \dots dq_6 dp_1 \dots dp_6$ liegen,

$$f \int \dots \int dq_1 \dots dp_6 = \frac{K V}{l} \int_i^\infty e^{-\frac{\varepsilon(q, p)}{k T}} \cdot e^{-\frac{V(t-t)}{l}} \left[\int \dots \int dq_1 \dots dp_6 \right] dt,$$

wo dem genannten Bereich das unter dem Integralzeichen befindliche (zur Zeit t) entspricht. Nach Liouville wird also:

$$f = \frac{K V}{l} \int_i^\infty e^{-\frac{\varepsilon(q, p)}{k T}} \cdot e^{-\frac{V(t-t)}{l}} dt.$$

(K bezeichnet eine Konstante). Nun gilt:

$$2 \varepsilon(q, p) = m V^2 + I s^2 + I' r^2 + 2 m H (\cos \Theta - \cos \vartheta).$$

Beschränken wir uns dann auf den rein paramagnetischen Fall, wo die Magnetisierung einfach proportional der magnetisierenden Feldstärke gesetzt wird, läßt sich schreiben:

$$f = K e^{-\frac{1}{2 k T} (m V^2 + I s^2 + I' r^2)} \left\{ 1 + \frac{m H V}{l k T} \int_i^\infty (\cos \Theta - \cos \vartheta) e^{-\frac{V(t-t)}{l}} dt \right\}.$$

Mit Hilfe der Bewegungsgleichungen des im magnetischen Felde befindlichen Moleküls kann man Θ in ϑ , γ , s , r und $t-t$ ausdrücken. Nach Berechnung des Integrals wird¹⁾:

$$f = K e^{-\frac{1}{2 k T} (m V^2 + I s^2 + I' r^2)} \left\{ 1 + \frac{m H l}{k T \left[V^2 + I^2 \left(s^2 + \frac{I'^2}{I^2} r^2 \right) \right]} \left[l \left(s^2 \cos \vartheta + \frac{I'}{I} s r \sin \vartheta \sin \gamma \right) + V s \sin \vartheta \cos \gamma \right] \right\}.$$

Diesem Ausdruck liegt eine Betrachtung des *nächstfolgenden* Zusammenstoßes des Moleküls zugrunde. Geht man — in Erinnerung an die Bemerkung bei Gleichung (46) — von dem *nächstvorhergehenden* Stoß aus, so ergibt sich ein Wert von f , der aus dem obigen durch Umkehrung der Richtung sämtlicher Geschwindigkeiten hervorgeht. Es gilt also auch:

1) Vgl. E. A. Holm, Ann. d. Phys. 47. p. 15. 1915. Die in dieser Arbeit benutzten Bezeichnungen s , u und w entsprechen den obigen Bezeichnungen γ , V und s bzw.

$$f = K e^{-\frac{1}{2kT}(mV^2 + Is^2 + I'r^2)} \left\{ 1 + \frac{mHl}{kT \left[V^2 + I^2 \left(s^2 + \frac{I'}{I} r^2 \right) \right]} \right. \\ \left. \left[l \left(s^2 \cos \vartheta + \frac{I'}{I} s r \sin \vartheta \sin \gamma \right) - V s \sin \vartheta \cos \gamma \right] \right\}.$$

Als endgültige Verteilung ist dann das Mittel aus den beiden obigen Werten anzunehmen, oder:

$$f = K e^{-\frac{1}{2kT}(mV^2 + Is^2 + I'r^2)} \left\{ 1 + \frac{mHl^2 \left[s^2 \cos \vartheta + \frac{I'}{I} s r \sin \vartheta \sin \gamma \right]}{kT \left[V^2 + I^2 \left(s^2 + \frac{I'}{I} r^2 \right) \right]} \right\}.$$

Diese Funktion kann nun keine Änderung des in Abwesenheit des magnetisierenden Feldes geltenden Ausdruckes (16) der freien Weglänge l bewirken.¹⁾ Wendet man dann den angenäherten Wert (17) dieser Größe an, ergibt sich:

$$(47) \left\{ f = K e^{-\frac{1}{2kT}(mV^2 + Is^2 + I'r^2)} \left\{ 1 + \frac{2mHL^2 \left[s^2 \cos \vartheta + \frac{I'}{I} s r \sin \vartheta \sin \gamma \right]}{kT \left[V^2 + \Omega^2 + 2L^2 \left(s^2 + \frac{I'}{I} r^2 \right) \right]} \right\} \right\}.$$

Für eine verschwindende mittlere molekulare Weglänge L wird diese Berichtigung der Langevinschen Verteilungsfunktion (24) von der Richtung der magnetischen Achse des Moleküls im Raume unabhängig. Sie läßt sich also — in Übereinstimmung mit dem in § 3 Vorausgesagten — der Berichtigung (45) der Dichtigkeitsverteilung des schweren Gases gegenüberstellen.

Was nun die Tatsache betrifft, daß (47) einen molekulargeordneten Zustand des paramagnetischen Gases darstellt, während ja die Geschwindigkeitsverteilung (45) des schweren Gases molekular-ungeordnet ist, so muß bemerkt werden, daß jene Funktion tatsächlich einem größeren Genauigkeitsgrad als diese entspricht, denn in (47) kommt noch ein mit L^2 multipliziertes Glied vor, d. h. von einer Größenordnung,

1) Vgl. z. B. die Herleitung von l in O. E. Meyers Kinetischer Gastheorie, Mathematische Zusätze §§ 32, 37. 2. Aufl. 1899.

welche bei der Herleitung von (45) vernachlässigt wurde. Berichtigt man aber die Funktion (45) in dieser Hinsicht, so bleibt auch sie molekular-geordnet¹⁾, und der behauptete Parallelismus zwischen den beiden Problemen tritt noch deutlicher hervor.

Es läßt sich leicht nachweisen²⁾, daß das Elementargebiet der generalisierten (Winkel-)Koordinaten und generalisierten Momente des Moleküls durch das Gebiet

$$V^2 s \sin \vartheta dV ds dr d\vartheta d\gamma$$

der gewöhnlichen Variablen ersetzt werden kann. Unter Anwendung desselben und der Verteilungsfunktion (47) ergibt sich für die mittlere kinetische Energie des freischwebenden Moleküls pro Freiheitsgrad:

$$\begin{aligned} \frac{I'}{2} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \cdot f V^2 s \sin \vartheta dV ds dr d\vartheta d\gamma \\ : \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f V^2 s \sin \vartheta dV ds dr d\vartheta d\gamma = \frac{kT}{2}. \end{aligned}$$

In derjenigen Annäherung, welche von (47) ausgedrückt wird, gilt somit noch das klassische Äquipartitionsgesetz. Berechnen wir ferner die spezifische Intensität und Suszeptibilität, so ergibt sich statt (26):

$$\begin{aligned} J = \frac{1}{m} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} m \cos \vartheta \cdot f V^2 s \sin \vartheta dV ds dr d\vartheta d\gamma \\ : \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f V^2 s \sin \vartheta dV ds dr d\vartheta d\gamma, \end{aligned}$$

$$J = \frac{J_m^2 M H}{3 R T} P; \chi = \frac{C}{T} P, C = \frac{J_m^2 M}{3 R},$$

$$\begin{aligned} P = \frac{2 I \sqrt{I'} \sqrt{m^3 L^2}}{\pi (k T)^3} \\ \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2kT} (m V^2 + I \vartheta^2 + I' r^2)} \frac{V^2 s^3 dV ds dr}{V^2 + \Omega^2 + 2 L^2 \left(s^2 + \frac{I'^2}{I^2} r^2 \right)}. \end{aligned}$$

1) Vgl. Note 1, p. 505.

2) Vgl. z. B. J. Kroo, Ann. d. Phys. 42, p. 1379 f. 1913.

welcher Wert von J offenbar verschwindet für $L = 0$ (vgl. § 3). Im Falle eines zweiatomigen Gases wird die Winkelgeschwindigkeit r um die Achse des Moleküls von der thermischen Wechselwirkung der Moleküle nicht beeinflusst. Dieselbe ist also ganz und gar zu vernachlässigen in (47), was einem Wert von P entspricht, der sich aus dem obigen ergibt für $I' = 0$, d. h.

$$P = \frac{2\sqrt{2} I \sqrt{m^3} L^3}{\sqrt{\pi} \sqrt{k T^5}} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{1}{2kT}(mV^2 + Is^2)} \frac{V^2 s^3 dV ds}{V^2 + \Omega^2 + 2L^2 s^2}.$$

Dieses Integral ist von mir ¹⁾ vorher (durch Reihenentwicklung) berechnet und die berichtigte Magnetisierungsformel des zweiatomigen Gases auf magnetische Untersuchungen am Sauerstoff in gasförmigem und flüssigem Zustande mit gutem Erfolg geprüft worden.

§ 7. Zusammenfassung.

1. Nach mehreren Autoren wird die Hypothese der „molekularen Unordnung“ unvermeidlich bei Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen auf Zustände und Vorgänge, welche „zahlreiche unkontrollierbare Bestandteile enthalten“ (Planck). Diese molekulare Unordnung wird in irgend einer Weise aufrechterhalten — im Falle eines Gases durch „Zusammenstöße“ zwischen den Molekülen. Diejenige (ältere) Methode der klassischen statistischen Mechanik, welche überhaupt diese Zusammenstöße einer Analyse unterzieht, setzt jedoch merkwürdigerweise nicht voraus, daß *dieselben an sich* molekular-ungeordnet ablaufen, sondern wendet die genannte Hypothese auf *den Zustand des freischwebenden Moleküls in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment* an. Verfolgt man aber solchenfalls jedes Molekül während der *endlichen* Zeitdauer bis zum nächstfolgenden — oder in einer gedachten Bewegung rückwärts bis zum nächstvorhergehenden — Zusammenstoß mit einem anderen Molekül, so wird dieser Stoß im allgemeinen (infolge der Einwirkung der vorhandenen Kräfte) in irgend einer Weise *molekular-geordnet*.

2. Das Temperaturgleichgewicht in einem Gase (oder zwischen verschiedenen Gasen) wird gleichfalls durch die Zu-

1) E. A. Holm, Ann. d. Phys. 47. p. 16f. 1915.

sammenstöße der Moleküle bewirkt. In der Tat sagt aber das sog. Äquipartitionsgesetz der klassischen Theorie, daß bei gegebener absoluter Temperatur T die mittlere kinetische Energie *des freischwebenden Moleküls in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment* pro Freiheitsgrad einen bestimmten Wert hat, der gleich $kT:2$ gesetzt wird, wo k die Plancksche Konstante bezeichnet. Hieraus folgt jedoch, daß die mittlere kinetische Energie des Moleküls *beim nächstfolgenden oder nächstvorhergehenden Stoß* pro Freiheitsgrad einen größeren oder kleineren Wert haben kann, verschieden in verschiedenen Fällen.

3. Wenn man nun aber überhaupt die Hypothese der molekularen Unordnung heranzieht, so muß sie in erster Linie auf *den Stoßvorgang* angewendet werden. Wird ferner überhaupt das Temperaturgleichgewicht mit der kinetischen Energie der Moleküle in Zusammenhang gesetzt, so ist das Äquipartitionsgesetz so zu formulieren, daß die mittlere kinetische Energie des Moleküls *beim Stoß* pro Freiheitsgrad gleich $kT:2$ ist. Bei Temperaturgleichgewicht zwischen verschiedenen Körpern wird somit gar nicht unmöglich, daß die kinetische Energie ihrer Molekularbewegungen (in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment) pro Freiheitsgrad und Grammolekül verschieden ausfällt.

4. Die „barometrische Höhenformel“ eines schweren Gases kann nicht für kleine Werte der mittleren molekularen Weglänge L gelten, sondern muß notwendigerweise so berichtigt werden, daß sie für $L = 0$ (dicht aneinander liegende Moleküle) eine von der Höhe unabhängige Dichtigkeit des Gases ergibt. Unter Anwendung der klassischen Hypothesen in obenstehender Fassung wurde auch eine solche Berichtigung der genannten Formel durchgeführt.

5. Die Langevinsche Verteilungsformel der Orientierung der Molekularmagnete eines paramagnetischen Gases in einem magnetisierenden Felde ist nach dem Muster der barometrischen Höhenformel aufgestellt. Es ist also zu erwarten, daß auch sie in der Weise abzuändern ist, daß für $L = 0$ keine Stellung des Molekularmagnets im Felde vor den übrigen bevorzugt wird (was einer verschwindenden Magnetisierung entspricht). In der Tat steht die Langevinsche Formel auch mit der Hypothese der molekularen Unordnung in ihrer gewöhnlichen Fassung im Widerspruch. Denn greift man im

magnetisierten Gase ein Volumenelement heraus, das „zwar unendlich klein ist, aber doch noch sehr viele Moleküle enthält“ (Boltzmann), so sind ja — nach der betreffenden Formel — für diese Moleküle *nicht* alle Richtungen ihrer magnetischen Achse im Raume gleichberechtigt. Andererseits ergibt aber eine gleichmäßige Verteilung der genannten Achsenrichtungen überhaupt keine Magnetisierung! Diese Schwierigkeit läßt sich nun durch eine Anwendung der Hypothese der molekularen Unordnung in oben angedeuteter Weise (auf den Stoßvorgang) beseitigen. Die berichtigte Langevinsche Verteilungsformel erweist die eben behauptete Eigenschaft.

6. Zu bemerken ist, daß wenn die Geschwindigkeitsverteilung des schweren Gases in der für die paramagnetische Verteilungsformel (in berichtigtem Zustande) geltenden Annäherung ausgedrückt wird, *nicht* jede Bewegungsrichtung des schweren Moleküls im Raume gleich wahrscheinlich bleibt, d. h. es ergibt sich auch hier molekulare Ordnung (in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment). Im Lichte der abgeänderten klassischen Theorie tritt also ein wirklicher Parallelismus zwischen den beiden Problemen des schweren und des paramagnetischen Gases zutage.

Stockholm, Juli 1915.

(Eingegangen 3. August 1915.)

Bemerkung bei der Korrektur: Unter Anwendung der Formel (45) leitet sich leicht ab:

$$\frac{dp}{dq} = \frac{dp}{dA} \cdot \frac{dA}{dq} = \frac{L_T + \frac{\sigma}{n}}{2hmLT}.$$

Für den Druck des Gases erhält man also, statt des Burburyschen Ausdruckes (22),

$$p = \frac{1}{2hm} \int_0^q \frac{L_T + \frac{\sigma}{n}}{L_T} d\varrho.$$

4. Die Koerzitivkraft von Stahl und Eisen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur; von R. Gans.

Kürzlich habe ich¹⁾ die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivkraft des Nickels in weitem Temperaturbereich, nämlich von der Siedetemperatur der flüssigen Luft bis zum Verschwinden des Ferromagnetismus, dem sogenannten Curie'schen Punkte, studiert.

Jetzt sollen analoge Messungen an einem Magnetstahl²⁾ der Firma Heinrich Remy in Hagen i. W., sowie an weichem Eisen mitgeteilt werden.

Über die Versuchsanordnung ist kaum etwas hinzuzufügen, da sie die gleiche ist wie bei der früheren Arbeit.

Da aber der Ferromagnetismus von Eisen und Stahl bis nahezu 800° C reicht, so konnte ich die früher benutzten, von mir konstruierten Öfen aus Glasrohr mit Konstantandrahtwicklung nicht mehr gebrauchen, sondern ließ mir zwei Öfen mit Platindraht von der Firma Heraeus in Hanau a. M. bauen.

Ferner mußte für Temperaturen, die 350° C überstiegen, anstatt des bei tieferen Temperaturen angewandten Kupfer-Konstantan-Thermoelementes ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Platin-Platinrhodium-Element benutzt werden.

Beide mir von Heraeus gelieferten Öfen zeigten in der Mitte keine räumlich konstante Temperatur, sondern einen Temperaturabfall nach der einen Seite hin. Diese Ungleichförmigkeit blieb auch noch zum Teil bestehen, wenn der Stahlstab sich im Innern befand.

Deshalb wurde bei den Messungen mit Stahl die Kurve

1) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) 42. p. 1065. 1913; Physik. Zeitschr. 14. p. 831. 1913.

2) Vgl. R. Gans, Physik. Zeitschr. 16. p. 96. 1915.

einmal bestimmt, indem das Thermoelement sich am kälteren Ende befand, das andere Mal, während es das wärmere Stabende berührte. Die ersteren sind in der Tabelle und in der Fig. 1 durch ein \times , letztere durch ein $+$ bezeichnet.

Sodann habe ich, um sicherer zu gehen, den Stahlstab mit einem kupfernen Hohlzylinder umgeben, in den der Stahlstab gerade hineinpaßte, damit die vorhandenen Temperaturdifferenzen besser ausgeglichen würden; habe jedoch der Vorsicht halber auch wieder die Temperaturen an beiden Stabenden festgestellt. Ein \bullet bedeutet die Messungen der Temperatur an dem heißeren, ein \odot die an dem kälteren Ende.

Bei den später angestellten Beobachtungen an weichem Eisen wurde direkt mit Kupferhohlzylinder, jedoch wiederum an beiden Seiten, gemessen.

Zuerst habe ich die Koerzitivkraft eines Magnetstahls beobachtet, da sie wesentlich größer als die des weichen Eisens ist, und infolgedessen die Messungen sich leichter gestalteten.

Die Resultate sind im folgenden tabellarisch und graphisch mitgeteilt.

I. Magnetstahl.

Es ergab sich

1. für höhere Temperaturen

Temp. t		Koerz.-Kraft C in Gauß	Temp. t		Koerz.-Kraft C in Gauß
22,5°		13,95	493	+	6,600
126	\bullet	12,85	507	\odot	5,626
176	+	12,20	538	+	5,912
230	\times	11,68	552	\times	4,558
300	+	11,09	577	\bullet	5,104
307	\times	9,568	600	+	5,129
323	\bullet	9,970	622	\times	3,965
350	\times	8,714	639	\odot	3,538
393	+	8,736	688	+	3,893
434	\odot	6,979	693	\odot	2,540
435	\times	6,316	699	\bullet	3,228

Bei tieferen Temperaturen wurde, wie früher beim Nickel, die Wirkung eines Pols des Versuchsstabes auf das Magnetometer benutzt. Diese Methode ist nicht so exakt; sie ergab, wie die folgende Tabelle und die Kurve der Fig. 1 zeigt, durch-

weg etwas tiefer liegende Werte der Koerzitivkraft. Deshalb wird es erlaubt sein, die direkt beobachteten Werte durch Multiplikation mit dem wenig von 1 verschiedenen Faktor 1,025 so zu vergrößern, daß die Kurve für niedrige Temperaturen die stetige Fortsetzung der für höhere Temperaturen gültigen wird. Die so errechneten Werte finden sich neben den beobachteten unter der Kolonne „ $C_{\text{kor.}}$ “.

2. für tiefere Temperaturen.

Temp. t	Koerz.-Kraft C in Gauß	$C_{\text{kor.}}$	Temp. t	Koerz.-Kraft C in Gauß	$C_{\text{kor.}}$
-185	16,64	17,06	+58,0	13,29	13,62
-79	14,91	15,29	65,5	13,27	13,61
+0	13,91	14,27	78,5	13,06	13,39
+27,3	13,55	13,90			

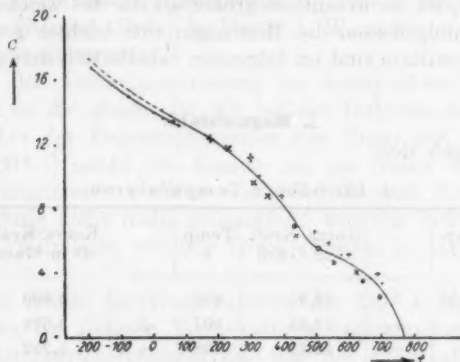


Fig. 1. Magnetstahl.

II. Weiches Eisen.

Es ergab sich

Temp. t		Koerz.-Kraft C in Gauß	Temp. t		Koerz.-Kraft C in Gauß
-185°		2,444	467	•	1,490
-79		2,362	493	⊙	1,443
+21		2,283	553	•	1,220
220	⊙	2,005	607	⊙	1,089
303	•	1,837	643	•	1,009
360	⊙	1,696	656	⊙	0,938
385	•	1,531	670	⊙	0,712
419	⊙	1,484	721	•	0,736

Die Resultate sind graphisch in Fig. 2 dargestellt.

Aus den Beobachtungen ergibt sich, ebenso wie bei Nickel, daß die Koerzitivkraft des Stahls und Eisens eine eindeutige

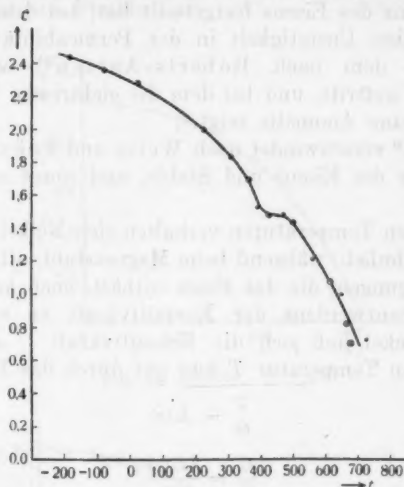


Fig. 2. Weiches Eisen.

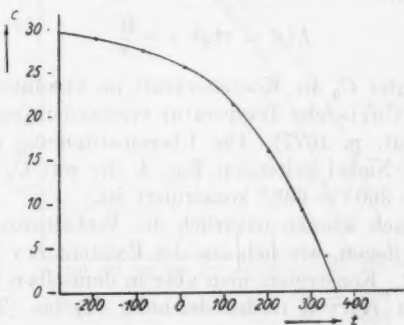


Fig. 3. Nickel.

Funktion der Temperatur ist, unabhängig von der Vorgeschichte, wenigstens nachdem das Material durch vorherige Erwärmung auf ca. 800° einmal gegläut war.

Vergleichen wir die für Stahl und Eisen gewonnenen Kurven mit der früher für Nickel erhaltenen (Fig. 3), so

fällt der zwischen 400° und 500° C gelegene Haltepunkt in die Augen.

Dieser Haltepunkt ist derselbe, den Ashworth¹⁾ durch die Remanenz des Eisens festgestellt hat, bei dem nach Morris²⁾ sich eine Unstetigkeit in der Permeabilität bemerkbar macht, bei dem nach Roberts-Austen³⁾ eine Wärmeentwicklung auftritt, und bei dem die elektrische Leitfähigkeit des Eisens eine Anomalie zeigt.⁴⁾

Bei 774° verschwindet nach Weiss und Foëx⁵⁾ der Ferromagnetismus des Eisens und Stahls, und somit auch die Koerzitivkraft.

Bei tiefen Temperaturen verhalten sich Nickel und weiches Eisen sehr ähnlich, während beim Magnetstahl, offenbar infolge der Beimengungen, die das Eisen enthält, noch keine Tendenz eines Konstantwerdens der Koerzitivkraft zu erkennen ist.

Für Nickel ließ sich die Koerzitivkraft C als Funktion der absoluten Temperatur T sehr gut durch das Formelsystem

$$(1) \quad \frac{T}{\Theta} = L(x)$$

$$(2) \quad \frac{C}{C_0} = \frac{3L(x)}{x}$$

darstellen, wo

$$(3) \quad L(x) = \operatorname{ctgh} x - \frac{11}{x}$$

bedeutet, unter C_0 die Koerzitivkraft im absoluten Nullpunkt, unter Θ die Curiesche Temperatur verstanden (vgl. die zitierte Annalenarbeit, p. 1077). Die Übereinstimmung erkennt man aus der für Nickel geltenden Fig. 4, die mit $C_0 = 29,40$ und $\Theta = 273^{\circ} + 360^{\circ} = 633^{\circ}$ konstruiert ist.

So einfach können natürlich die Verhältnisse für weiches Eisen nicht liegen, wie sich aus der Existenz des Haltepunktes schon ergibt. Konstruiert man aber in demselben Koordinatensystem zwei Kurven nach Gleichung (1) bis (3), beide mit

1) J. R. Ashworth, Phil. Mag. (6) 23. p. 36. 1912.

2) D. K. Morris, Phil. Mag. 44. p. 213. 1897 (mir unzugänglich).

3) Roberts-Austen, Alloys Research Comm. 5th Report (mir unzugänglich).

4) A. A. Somerville, Physical Review 31. p. 274. 1910.

5) P. Weiss und G. Foëx, Arch. des sciences phys. et nat. (4) 31. 1911, Separatabdruck p. 23.

demselben $C_0 = 2,468$, aber mit den verschiedenen charakteristischen Temperaturen $\Theta_1 = 929$ und $\Theta_2 = 1063$, so erhält man die in Fig. 5 wiedergegebenen Verlauf. Die Kreise stellen die beobachteten Punkte dar.

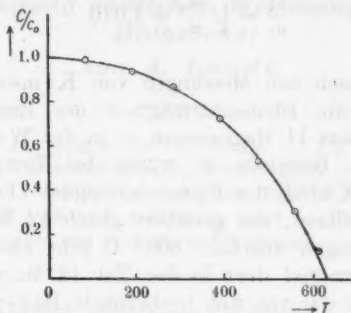


Fig. 4. Nickel. $\Theta = 633$

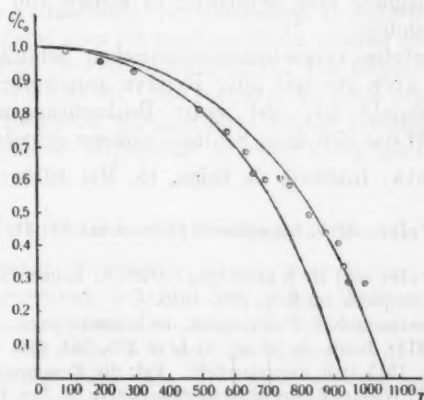


Fig. 5. Weiches Eisen. $\Theta_1 = 929$
 $\Theta_2 = 1063$

Darnach wäre Eisen ein Körper, der unter 400°C eine Curiesche Temperatur $\Theta_1 = 929$ hat, über 500°C aber durch die Curiesche Temperatur $\Theta_2 = 1063$ charakterisiert ist und zwischen 400° und 500°C sich aus dem einen Zustand in den anderen umwandelt.

Nach der Weiss'schen Theorie¹⁾ sind die magnetischen Momente μ der Elementarmagnete den Wurzeln aus den betreffenden Curieschen Temperaturen proportional; es müßte also nach unseren Beobachtungen

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \sqrt{\frac{\Theta_1}{\Theta_2}} = 1,070$$

sein.

Da aber nach den Messungen von Kamerlingh Onnes und Weiss²⁾ die Elementarmagnete des Eisens bei tiefen Temperaturen aus 11 Magnetonen — in der Weiss'schen Ausdrucksweise — bestehen, so würde bei Temperaturen, die höher als 500° C sind, der Elementarmagnet $11 \cdot 1,070 = 11,77$ Magnetonen besitzen, was genähert gleich 12 Magnetonen ist.

Aus Messungen oberhalb 800° C geht aber hervor, daß der Elementarmagnet dort in der Tat 12 Magnetonen hat.³⁾

Somit wäre der von uns beobachtete Haltepunkt dadurch gekennzeichnet, daß dort die 11 Magnetonen enthaltenden Elementarmagnete sich reversibel in solche von 12 Magnetonen umwandeln.

Diese letzten magnetonentheoretischen Schlußfolgerungen möchte ich aber nur mit aller Reserve ausgesprochen haben, da es erwünscht ist, erst mehr Beobachtungsmaterial zu sammeln, auf das sich diese Schlüsse sicherer gründen könnten.

La Plata, Instituto de física, 15. Mai 1915.

1) P. Weiss, Arch. des sciences phys. et nat. (4) 31. Mai 1911, § 4 Formel (10).

2) P. Weiss und H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Nr. 114 1910; Journ. de phys. (4) 9. p. 555. 1910.

3) P. Weiss und G. Foëx, Arch. des sciences phys. et nat. (4) 31. p. 4 u. 89. 1911. Journ. de phys. (5) 1. p. 275, 744, 805. — Renker, Züricher Diss. 1913 (mir unzugänglich). Vgl. die Zusammenstellung der Resultate bei P. Weiss, Revue générale des sciences 15. Jan. 1914, Separat-Abdruck, p. 21.

(Eingegangen 17. Juni 1915.)

5. Die Beugung endlicher Wellenzüge an einer Halbebene; von A. Landé.

Inhalt: § 1. Sommerfelds Lösung. — § 2. Identische Umformung. — § 3. Grenzbedingungen, Eindeutigkeit. — § 4. Unendlich lange Wellenzüge. — § 5. Chronologische Schilderung des Beugungsvorganges. — § 6. Ab- und Anklungung. — § 7. Photographische Gesamtwirkung einzelner und sukzessiver Wellenzüge.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung: „Überein Paradoxon der Optik“¹⁾ wurde die Beugung endlicher Lichtwellenzüge von verschiedenen physikalischen Gesichtspunkten aus behandelt, dabei aber die mathematische Lösung des Beugungsproblems ohne Beweis vorausgesetzt. Im folgenden soll der mathematische Teil der Untersuchung, die nach den Sommerfeldschen Methoden durchgeführte exakte Lösung der Lichtbeugung endlicher Wellenzüge an einer spiegelnden Halbebene mitgeteilt werden.

§ 1. Sommerfelds allgemeine Lösung.

Ein ebener Wellenzug komme ursprünglich aus Richtung der positiven x -Achse her; seine Wellenebenen seien die Ebenen $x = \text{const.}$ Der beugende Schirm sei eine einfache Halbebene, mit der z -Achse als Kante. Aus Symmetriegründen bleiben dann alle Vorgänge von der z -Koordinate unabhängig, und unsere Betrachtungen bewegen sich nur in der xy -Ebene. Die Schirmkante durchsetzt die xy -Ebene im Nullpunkt, die Spur des Schirmes schließe mit der Einfallrichtung x den Winkel $\varphi = \varphi'$ ein (Fig. 1). Damit der ebene Wellenzug nicht schon im Anfangszustand mit dem Schirm kollidiert, darf φ' nur zwischen $\pi/2$ und $3\pi/2$ liegen. Es

1) A. Landé, Physik. Zeitschr. 16. p. 201. 1915.

ist bequem, dem Winkel φ' einen noch engeren Spielraum

$$(1) \quad \frac{\pi}{2} < \varphi' < \pi$$

zu geben, eine physikalisch bedeutungslose Einschränkung. Gesucht wird der raumzeitliche Verlauf der Lichterregung U in Aufpunkten P mit den Polarkoordinaten r und φ

$$(1') \quad 0 < \varphi < 2\pi \quad 0 < r < \infty.$$

Zur Abkürzung führen wir ein

$$(2) \quad \psi = \varphi - \varphi' \quad \psi' = \varphi + \varphi',$$

so daß wegen (1) (1')

$$2') \quad -\pi < \psi < \frac{3}{2}\pi \quad \frac{\pi}{2} < \psi' < 3\pi.$$

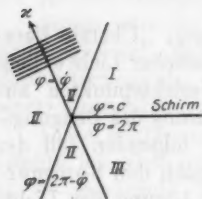


Fig. 1.

Der Halbstrahl $\varphi = \pi + \varphi'$, d. h. $\psi = \pi$ möge die *Schattengrenze*, der Halbstrahl $\varphi = \pi - \varphi'$, d. h. $\psi' = \pi$ möge die *Reflexionsgrenze* heißen. Der Halbstrahl $\varphi = 0$ bildet die *Lichtseite*, $\varphi = 2\pi$ die *Schattenseite* des Schirmes.

Durch Schirm, Schatten- und Reflexionsgrenze wird die xy -Ebene in die drei Gebiete (I) Reflexionsraum, (II) unbeschatteter Raum, (III) Schattenraum geteilt. Die Werte von ψ , ψ' , $\cos \psi/2$, $\cos \psi'/2$ in den drei Gebieten I, II, III sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1.

	I	II	III
ψ	$-\pi < \psi < 0$	$-\pi < \psi < +\pi$	$\pi < \psi < \frac{3\pi}{2}$
$\cos \frac{\psi}{2}$	> 0	> 0	< 0
ψ'	$\frac{\pi}{2} < \psi' < \pi$	$\pi < \psi' < 3\pi$	$2\pi < \psi' < 3\pi$
$\cos \frac{\psi'}{2}$	> 0	< 0	< 0

Wir schreiben nun Sommerfelds Lösung des Beugungsproblems sofort hin für einen beliebigen ebenen Impuls von endlicher Breite, der, aus dem Unendlichen $x = \infty$ kommend, auf eine vollkommen spiegelnde Halbebene $\varphi = 0$ fällt. Sie heißt in komplexer Darstellung, von der man durch Bildung des Imaginärteiles zur wirklichen Lichterregung gelangt¹⁾:

$$(3) \quad \begin{cases} U = u \mp u', \text{ wobei} \\ u(r, \varphi, t; + \varphi') = \frac{1}{4\pi} \int_{W_1, W_2} f(r \cos(\varphi - \alpha) + ct) \frac{d\alpha}{1 - e^{i \frac{\varphi' - \alpha}{2}}}, \\ u' = u(r, \varphi, t; - \varphi'). \end{cases}$$

Darin soll $f(\zeta)$ in komplexer Darstellung für reelle Argumente ζ den ankommenden Impuls vor der Beugung darstellen.

In unserem Fall eines Zuges von N Sinuswellen ist daher:

$$(3') \quad \begin{cases} f(\zeta) = e^{ik\zeta} \text{ für reelle Argumente } |\zeta| < \frac{N\lambda}{2}, \\ f(\zeta) = 0 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad |\zeta| > \frac{N\lambda}{2}. \end{cases}$$

Der Imaginärteil von $f(x + ct) = f(r \cos \varphi + ct)$ stellt also den bei Abwesenheit des Schirmes ungestörten, in der $-x$ -Richtung fortschreitenden, aus N Perioden der Wellenlänge λ bestehenden ebenen Wellenzug dar. Dabei ist die Zeit t so normiert, daß für $t = 0$ gerade die Hälfte des Wellenzuges, nämlich $N/2$ Wellen, den Nullpunkt $x = 0 = y$ (die Schirmkante) bereits überstrichen hätte, wenn der Schirm keinen störenden Einfluß auf die Ausbreitung des Wellenzuges ausübte.

Die Integrationswege W_1 und W_2 in (3) sind nach Sommerfeld in der komplexen α -Ebene so zu führen, wie Fig. 2 zeigt: auf zwei beiderseitig ins Unendliche auslaufenden Schlingen²⁾,

1) A. Sommerfeld, Theoretisches über die Beugung der Röntgenstrahlen, Zeitschr. f. Math. u. Phys. 46, p. 25 Gl. (10). 1901.

2) Die komplexe Funktion $f(\zeta)$ hat also auf der reellen Achse der ζ -Ebene bei $\zeta = \pm N\lambda$ unstetige Ableitungen. Wieso die Lösung (3) trotzdem als stetige Lösung der Wellengleichung $\Delta U - \dot{U}/c^2 = 0$ betrachtet werden darf, vgl. Sommerfeld l. c.

3) Nehmen wir an, daß $f(\zeta)$ auch für komplexe Argumente ζ wie in (3') die Form $e^{ik\zeta}$ bzw. 0 besitzt, so ist dadurch noch unbestimmt, wo die Grenze zwischen den beiden Formen im Komplexen verläuft. Diese

welche die Geraden (G) und (H)

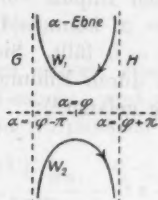


Fig. 2.

$$a = \varphi \mp \pi + i b \quad (-\infty < b < +\infty)$$

asymptotisch berühren.

Von dem doppelten Vorzeichen \mp in (3) ist das obere $(-)$ bzw. das untere $(+)$ zu nehmen, je nachdem unter dem Imaginärteil von U die Komponente $\mathfrak{E}_{\text{tang.}}$ oder $\mathfrak{H}_{\text{norm.}}$ bzw. $\mathfrak{E}_{\text{norm.}}$ oder $\mathfrak{H}_{\text{tang.}}$ der elektromagnetischen Vektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{H} verstanden wird (vgl. § 3).

§ 2. Identische Umformung.

Zum Zwecke der späteren Diskussion nehmen wir jetzt mit der Sommerfeldschen Lösung (3) eine identische Umformung vor. Zunächst führen wir statt a eine neue Variable $\beta = a - \varphi$ ein und erhalten mit Hilfe der Abkürzungen (2) aus (3)

$$(4) \quad u = \frac{1}{4\pi} \int_{W_1, W_2} f(r \cos \beta + ct) \frac{d\beta}{1 - e^{-i\frac{\varphi + \beta}{2}}}, \quad u' = u(\psi).$$

Die Integrationswege W_1 und W_2 liegen jetzt in der β -Ebene zwischen den Asymptoten

$$\beta = \pm \pi + i b \quad (-\infty < b < +\infty).$$

Nun¹⁾ verzerren wir, unter Berücksichtigung des auf der reellen Achse liegenden Poles, $\beta = -\psi$ von u (bzw. $\beta = -\psi'$ von u') die Wege W_1 und W_2 so, daß f durchweg ein reelles Argument $r \cos \beta + ct$ erhält, wodurch f nach (3') erst einen bestimmten Sinn bekommt. Das wird erreicht, wenn wir W_1 mit W_2 längs des Stückes

$$-\pi < \beta < +\pi$$

der reellen Achse verschmelzen und im übrigen gegen die Asymptoten G und H anschmiegen (Fig. 3). Man hat nun zwei Fälle zu unterscheiden:



Fig. 3.

Unbestimmtheit wird uns aber nicht stören, wenn wir die Schlingen in der a -Ebene so verzerren, daß f nur reelle Argumente $r \cos(\varphi - a) + ct$ erhält.

1) A. Sommerfeld, l. c.

A) Liegt der Pol $\beta = -\psi$ des Integranden (4) *außerhalb* des reellen Stückes $-\pi < \beta < \pi$, d. h. ist $|\psi| > \pi$, so heben sich die entgegengesetzt geführten Integrationen längs der reellen Achse gegenseitig auf, und es bleiben nur die vier senkrechten Integrationsstücke übrig. Das Integral (4) längs dieser Stücke läßt sich schreiben als Integral über das linke obere Stück, nämlich

$$(5) \quad u = u_s = \frac{1}{4i\pi} \int_{\beta=-\pi}^{\beta=-\pi+i\infty} f(r \cos \beta + ct) \left\{ \frac{1}{\sin \frac{\psi+\beta}{2}} - \frac{1}{\sin \frac{\psi-\beta}{2}} \right\} d\beta$$

B) Liegt aber der Pol $\beta = -\psi$ des Integranden (4) *innerhalb* des reellen Stückes $-\pi < \beta < +\pi$, d. h. ist $|\psi| < \pi$, so bleibt beim Verschmelzen der Wege W_1 und W_2 eine Umlaufung des Pols $\beta = -\psi$ übrig (vgl. Fig. 9). Die Integration über diese Umlaufungskurve ist aber nach dem Cauchy'schen Satze sofort auszuführen, falls $f(\zeta)$ auch noch in der Umgebung der reellen Achse der ζ -Ebene die Form (3') hat (außer an den Punkten $\zeta = \pm N\lambda$). Man erhält als Residuum an der Stelle $\beta = -\psi$

$$(5') \quad \begin{cases} u_0 = f(r \cos \psi + ct) = e^{ik(r \cos \psi + ct)}, \\ \quad \quad \quad \text{wenn } |r \cos \psi + ct| < \frac{N\lambda}{2}; \\ u_0 = 0, \quad \quad \text{wenn } |r \cos \psi + ct| > \frac{N\lambda}{2}; \end{cases}$$

das ist, beim Übergang zum Imaginärteil, ein aus N Perioden λ bestehender Sinuswellenzug.

Man hat also nach (5) (5')

$$\begin{aligned} u &= u_s, & \text{falls } |\psi| > \pi, \\ u &= u_s + u_0, & \text{,, } |\psi| < \pi. \end{aligned}$$

Daher schließlich nach Tab. 1 im

$$(6) \quad \begin{cases} \text{Reflexionsraum I} & U = (u_s + u_0) \mp (u_s' + u_0') \\ & \cos \frac{\psi}{2} > 0, \quad \cos \frac{\psi'}{2} > 0. \\ \text{Unbeschatteten Raum II} & U = (u_s + u_0) \mp u_s' \\ & \cos \frac{\psi}{2} > 0, \quad \cos \frac{\psi'}{2} < 0. \\ \text{Schattenraum III} & U = u_s \mp u_s' \\ & \cos \frac{\psi}{2} < 0, \quad \cos \frac{\psi'}{2} < 0. \end{cases}$$

In (5) geht die Integrationsvariable

$$(7) \left\{ \begin{array}{l} \beta \text{ von } -\pi \text{ bis } -\pi + i\infty, \text{ also} \\ \cos \beta \quad , \quad -1 \quad , \quad -\infty \\ -i \cos \frac{\beta}{2} \quad , \quad 0 \quad , \quad +\infty \text{ (positiv reell).} \end{array} \right.$$

Nach (3') ist aber $f(r \cos \beta + ct)$ nur dann von Null verschieden und gleich $e^{ik(r \cos \beta + ct)}$, wenn außer (7) gleichzeitig

$$(7') \left\{ \begin{array}{l} r \cos \beta + ct \text{ liegt zwischen } -\frac{N\lambda}{2} \text{ und } +\frac{N\lambda}{2}, \text{ also} \\ \cos \beta \quad , \quad , \quad -\frac{N\lambda}{2} - ct/r \text{ und} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad +\frac{N\lambda}{2} - ct/r \\ -i \cos \frac{\beta}{2} \quad , \quad , \quad \sqrt{+\frac{N\lambda}{2} + ct - r/2r} \text{ und} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \sqrt{-\frac{N\lambda}{2} + ct - r/2r}. \end{array} \right.$$

Die in (5) angeschriebenen Integrationsgrenzen sind daher durch (7) (7') zu ersetzen. Wir formen nun (5) weiter um. Es ist

$$(8) \left\{ \begin{array}{l} u_s = \frac{1}{4i\pi} \int e^{ik(r \cos \beta + ct)} \frac{\sin \frac{\psi - \beta}{2} - \sin \frac{\psi + \beta}{2}}{\sin \frac{\psi - \beta}{2} \cdot \sin \frac{\psi + \beta}{2}} d\beta, \\ u_s = \frac{1}{i\pi} e^{ik(r \cos \psi + ct)} \int e^{ikr(\cos \beta - \cos \psi)} \frac{\cos \frac{\psi}{2} \sin \left(-\frac{\beta}{2}\right)}{\cos \frac{\psi}{2} - \cos \psi} d\beta, \\ u_s = \frac{2}{\pi} e^{ik(r \cos \psi + ct)} \cdot \cos \frac{\psi}{2} \int \frac{e^{2ikr\left(-i^2 \cos^2 \frac{\beta}{2} - \cos^2 \frac{\psi}{2}\right)}}{2\left(-i^2 \cos^2 \frac{\beta}{2} - \cos^2 \frac{\psi}{2}\right)} d\left(-i \cos \frac{\beta}{2}\right) \end{array} \right.$$

mit den durch (7) (7') bestimmten Integrationsgrenzen.

Durch Einführung der Abkürzungen

$$(8') \quad \sigma = -i\sqrt{2kr} \cos \frac{\beta}{2}, \quad \tau = \sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}, \quad r^2 = kr(1 + \cos \psi)$$

wird aus (8) mit den Grenzen (7) (7')

$$(9) \quad u_s = -\frac{1}{\pi} e^{ik(r \cos \psi + ct)} \cdot \tau \cdot \int_{\sigma=\sigma_1}^{\sigma=\sigma_2} \frac{d\sigma}{\tau^2 + \sigma^2} e^{-i(\tau^2 + \sigma^2)},$$

wobei nach (7) (7')

$$(9') \quad \begin{cases} \sigma_1' = \sqrt{k \left(ct - r - \frac{N\lambda}{2} \right)}, & \text{falls diese Wurzel reell,} \\ & \text{andernfalls } \sigma_1 = 0, \\ \sigma_2 = \sqrt{k \left(ct - r + \frac{N\lambda}{2} \right)}, & \text{falls diese Wurzel reell,} \\ & \text{andernfalls } \sigma_2 = 0. \end{cases}$$

Die endgültige Lösung U setzt sich nach (6) aus (5') und (9) zusammen, worin $u_s' = u_s(\psi')$, $u_0' = u_0(\psi')$ definiert war.

§ 3. Grenzbedingungen und Eindeutigkeit.

Daß unsere Lösung (6) wirklich den Beugungsvorgang eines aus dem Unendlichen kommenden, N Perioden der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ enthaltenden ebenen Wellenzuges an einer spiegelnden Halbebene beschreibt, geht erst aus den jetzt zu diskutierenden Grenz- und Anfangsbedingungen für U hervor.

A) Auf dem Schirm ist

$$\begin{aligned} \text{auf der Lichtseite } \varphi = 0, \quad \text{also } \psi = -\psi' & \quad \text{und} \\ \text{„ „ Schattenseite } \varphi = 2\pi, \quad \text{„ } \psi = 4\pi - \psi' & \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{auf der Lichtseite } \varphi = 0, \quad \text{also } \psi = -\psi' \\ \text{„ „ Schattenseite } \varphi = 2\pi, \quad \text{„ } \psi = 4\pi - \psi' \end{aligned}} \right\} d\psi = -d\psi'. \end{aligned}$$

Also wird nach (5) und (5') auf beiden Schirmseiten

$$u_0 = u_0' \quad \text{und} \quad u_s = u_s', \quad \frac{\partial u_0}{\partial \varphi} = -\frac{\partial u_0'}{\partial \varphi} \quad \text{und} \quad \frac{\partial u_s}{\partial \varphi} = -\frac{\partial u_s'}{\partial \varphi} \\ \text{(differentiiert bei konstantem } r \text{)}.$$

Bei Annahme des oberen bzw. unteren Vorzeichens in (6) wird also auf dem Schirm $U = 0$ bzw. $\partial U / \partial \varphi = 0$.

Durch das obere Vorzeichen (−) erfüllt also U die bekannten Grenzbedingungen der Elektrodynamik am vollkommenen Spiegel, wenn unter U die zur Schirmkante tangentialen bzw. normalen Komponenten $\mathfrak{E}_{\text{tang.}}$ oder $\mathfrak{H}_{\text{norm.}}$ der Vektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{H} verstanden werden. Entsprechend $\mathfrak{E}_{\text{norm.}}$ oder $\mathfrak{H}_{\text{tang.}}$ bei Annahme des unteren Vorzeichens (+).

B) Ferner untersuchen wir U in einem Zeitpunkt $(-T)$, welcher so weit zurückliegt gegen die Zeit $t = 0$, daß zur Zeit $-T$ bei ungestörter Ausbreitung des Wellenzuges u_0 (5') seine Front noch nicht die Schirmkante erreicht hat, d. h. wir nehmen

$$-\infty < -cT < -\frac{N\lambda}{2}, \quad \text{also} \quad -cT \pm \frac{N\lambda}{2} < 0.$$

Dann wird für jedes $0 < r < \infty$ die obere und untere Integrationsgrenze

$$\sigma = \sqrt{k \left(-cT - r \pm \frac{N\lambda}{2} \right)}$$

in (9) imaginär, so daß der Integrationsbereich für σ auf Null zusammenschrumpft und $u_s = 0$ wird; desgleichen auch u_s' . Da im Reflexionsraum I $\pi/2 < \psi' < \pi$, also $\cos \psi' < 0$, wird $r \cos \psi - cT < -N\lambda/2$, so daß nach (5') $u_0' = f(r \cos \psi' - cT)$ verschwindet. Es bleibt also in allen drei Gebieten I, II, III nach (6) nur übrig

$$U = u_0$$

als Anfangsbedingung zur Zeit $ct = -cT < -N\lambda/2$ für jedes r . Der Anfangszustand des Imaginärteiles von U stellt also wirklich einen aus N Perioden der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ bestehenden ebenen Wellenzug dar, der bei den Argumenten $\pm N\lambda/2$ von u_0 stetig in den Wert Null übergeht, dort aber unstetige Ableitungen besitzt.

C) Endlich untersuchen wir U während des ganzen Zeitintervalls $-cT < ct < +cT$ auf der Peripherie eines Kreises um die Schirmkante vom Radius $r = R$, wobei

$$R > +cT + \frac{N\lambda}{2} \quad \text{und, wie oben,} \quad cT > \frac{N\lambda}{2}$$

sein soll. Dann wird die obere und die untere Integrationsgrenze

$$\sigma = \sqrt{k \left(ct - R \pm \frac{N\lambda}{2} \right)}$$

in (9) während des ganzen Zeitintervalls $-cT < ct < +cT$ imaginär, also u_s und u_s' beide gleich Null. Daher bleibt im Gebiet I bzw. in II und III nach (6) nur übrig

$$U = u_0 \mp u_0' \quad \text{bzw.} \quad U = u_0$$

als Randbedingung auf

$$R > cT + \frac{N\lambda}{2},$$

während

$$-\frac{N\lambda}{2} < -cT < ct < cT < +\frac{N\lambda}{2}.$$

Der Beweis der *Eindeutigkeit* der Lösung mit den Grenz-, Anfangs- und Randbedingungen ABC wird analog dem Sommerfeldschen Eindeutigkeitsbeweis beim Rechteckimpuls¹⁾ geführt.

§ 4. Grenzfall unendlich langer Wellenzüge.

Die Diskussion unserer Lösung (6) (5') (8) beginnen wir mit der Betrachtung eines aus Wellen bestehenden Zuges des Breiten $N \cdot \lambda$, dessen Mitte zur Zeit $t = 0$ die Schirmkante überstreicht, und gehen zur Grenze $\lim N = \infty$ über. Dann wird in (8) wegen (7') die untere Integrationsgrenze

$$\sqrt{ct - r - \frac{N\lambda}{2}} / 2r$$

für jedes endliche r und t imaginär, ist also wegen (7) durch 0 zu ersetzen. Die obere Grenze

$$\sqrt{ct - r + \frac{N\lambda}{2}} / 2r$$

wird reell positiv ∞ . Daher wird aus (8)

$$(10) \left\{ \begin{aligned} u_s = \frac{2i}{\pi} e^{ik(r \cos \psi + ct)} \int_0^{\infty} \frac{e^{+2ikr \left(\cos^2 \frac{\beta}{2} - \cos^2 \frac{\psi}{2} \right)}}{2ik \left(\cos^2 \frac{\beta}{2} - \cos^2 \frac{\psi}{2} \right)} \\ \cdot \sqrt{k} \cos \frac{\psi}{2} d \left(-i \sqrt{k} \cos \frac{\beta}{2} \right), \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} [u_s \cdot e^{-ik(r \cos \psi + ct)}] &= \frac{2i}{\pi} \int_0^{\infty} e^{2ikr \left(\cos^2 \frac{\beta}{2} - \cos^2 \frac{\psi}{2} \right)} \\ &\cdot \sqrt{k} \cos \frac{\psi}{2} d \left(-i \sqrt{k} \cos \frac{\beta}{2} \right) \\ &= \frac{2i}{\pi} e^{-2ikr \cos^2 \frac{\psi}{2}} \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{2r}} \int_0^{\infty} e^{-2ikr \left(-i \cos \frac{\beta}{2} \right)^2} d \left(-i \sqrt{2kr} \cos \frac{\beta}{2} \right). \end{aligned}$$

1) A. Sommerfeld, l. c.

Bei Einführung von (8') wird daraus wegen

$$(10') \quad \int_0^{\infty} e^{-i\sigma^2} d\sigma = \frac{\sqrt{-i\pi}}{2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-i\frac{\pi}{4}},$$

$$\frac{\partial}{\partial r} [u_s \cdot e^{-ik(r \cos \psi + ct)}] = \frac{i\sqrt{-i\pi}}{\pi} e^{-i\tau^2} \frac{\sqrt{2k} \cos \frac{\psi}{2}}{2\sqrt{r}}.$$

Durch Integration nach r wird wegen $dr = 2\sqrt{r} \cdot d(\sqrt{r})$,

$$u_s \cdot e^{-ik(r \cos \psi + ct)} = \frac{i\sqrt{-i\pi}}{\pi} \int_{\sqrt{r}=\infty}^{\sqrt{r}} e^{-i\tau^2} \sqrt{2k} \cos \frac{\psi}{2} d(\sqrt{r}).$$

Dabei ist als untere Integrationsgrenze $\sqrt{r} = \infty$ genommen, weil u_s nur dann verschwindet, wenn in (8) die obere und untere Integrationsgrenze Null ist, d. h. nach (7) (7'), wenn

$$r \geq ct + \frac{N\lambda}{2},$$

in unserem Grenzfall also, wenn $r = \infty$ ist. Wegen

$$i\sqrt{-i} = \frac{1}{\sqrt{-i}}$$

wird also schließlich

$$(11) \quad \begin{cases} u_s = e^{ik(r \cos \psi + ct)} \frac{-1}{\sqrt{-i\pi}} \int_{\tau=\sqrt{2kr} \cos \psi/2}^{\tau=\infty \cdot \cos \psi/2} e^{-i\tau^2} d\tau \quad \text{und aus (5') mit (10')} \\ u_0 = e^{ik(r \cos \psi + ct)} \frac{1}{\sqrt{-i\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau, \end{cases}$$

wobei jetzt für u_0 nicht mehr die in (5') angegebene Beschränkung gilt. Daher wird, unter Berücksichtigung des in (6) angegebenen Vorzeichens von $\cos \psi/2$ und $\cos \psi'/2$, nach (6) im

I) Reflexionsraum

$$\begin{aligned}
 (11) \quad U &= \frac{e^{ik(r \cos \psi + ct)}}{\sqrt{-i\pi}} \left(-\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \right) \\
 &\quad \mp \frac{e^{ik(r \cos \psi' + ct)}}{\sqrt{-i\pi}} \left(-\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \right) \\
 &= \frac{e^{ik(r \cos \psi + ct)}}{\sqrt{-i\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \\
 &\quad \mp \frac{e^{ik(r \cos \psi' + ct)}}{\sqrt{-i\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau.
 \end{aligned}$$

II) Unbeschatteten Raum

$$\begin{aligned}
 (11') \quad U &= \frac{e^{ik(r \cos \psi + ct)}}{\sqrt{-i\pi}} \left(-\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \right) \\
 &\quad \mp \frac{e^{ik(r \cos \psi' + ct)}}{\sqrt{-i\pi}} \left(-\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \right) \\
 &= \frac{e^{ik(r \cos \psi + ct)}}{\sqrt{-i\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \mp \frac{e^{ik(r \cos \psi' + ct)}}{\sqrt{-i\pi}} \\
 &\quad \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau.
 \end{aligned}$$

III) Schattenraum

$$\begin{aligned}
 (11'') \quad U &= \frac{e^{ik(r \cos \psi + ct)}}{\sqrt{-i\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau \\
 &\quad \mp \frac{e^{ik(r \cos \psi' + ct)}}{\sqrt{-i\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tau^2} d\tau.
 \end{aligned}$$

Es läßt sich also U in allen drei Gebieten durch den gleichen Ausdruck (11') darstellen, der übrigens übereinstimmt mit der Sommerfeldschen Lösung der Schwingungsgleichung $\Delta U + k^2 U = 0$ für den stationären Fall eines beiderseits unendlich langen Wellenzuges.¹⁾ Von den Folgerungen, die

1) A. Sommerfeld, Mathematische Theorie der Diffraktion, Math. Ann. 47. p. 359. Gl. (5).

Sommerfeld aus seiner Lösung zieht, führen wir an, daß sich u_s in (11) nach der reziproken unteren Integralgrenze durch partielle Integration semikonvergent entwickeln läßt zu

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} u_s &= e^{ik(r \cos \psi + ct)} \frac{-1}{\sqrt{-i\pi}} \frac{e^{-2ikr \cos^2 \frac{\psi}{2}}}{2i\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}} \\ &\quad \left(1 - \frac{1}{2i} \frac{1}{2kr \cos^2 \frac{\psi}{2}} + \frac{1 \cdot 3}{(2i)^2} \frac{1}{\left(2kr \cos^2 \frac{\psi}{2}\right)^2} - + \right). \end{aligned} \right.$$

Ist

$$2kr \cos^2 \frac{\psi}{2} > \pi n,$$

und lassen wir in der Reihenentwicklung alle Glieder außer dem ersten fort, so machen wir einen relativen

$$(12') \quad \text{Fehler } \varepsilon < \frac{1}{\pi n},$$

da sich von der Reihe nachweisen läßt, daß jedes Glied absolut größer als die Summe aller folgenden Glieder ist. Mit dem Fehler ε , der bei wachsendem n kleiner wird, ist dann

$$(13) \quad u_s = \frac{-1}{\sqrt{-i\pi}} \frac{e^{ik(ct-r)}}{2i\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}}, \quad \text{solange}$$

$$(13') \quad \left\{ \begin{aligned} 2kr \cos^2 \frac{\psi}{2} &\geq \pi n, \quad \text{d. h. solange} \\ y^2 &\geq n\lambda \left[-x + \frac{n\lambda}{4} \right]. \end{aligned} \right.$$

Der Gültigkeitsbereich von (13) ist also die ganze xy -Ebene, mit Ausschluß des Innern einer Parabel, welche die Schattengrenze ($\cos \psi = 0$, $y = 0$ bei negativem x [Fig. 1]) umschließt, die Schirmkante $x = y = 0$ zum Brennpunkt hat und den Parameter $n(\lambda/2)$ besitzt.

Die Erregung u_s besteht also, wegen des Exponenten $ik(ct-r)$, aus Kreiswellen bzw. bei Hinzunahme der z -Koordinate, aus *Zylinderwellen*, welche von der Schirmkante radial mit Lichtgeschwindigkeit forteilten. Die wirkliche Lichterregung ist nach (6)

III) im *Schattenraum* eine Überlagerung der Imaginärteile der beiden Zylinderwellen u_s und u_s' , deren Intensität, wegen des in (13) auftretenden Nenners $\cos \psi/2$ und $\cos \psi'/2$,

von der Schirmrückseite bis zur Schattengrenze *monoton* zunimmt, während zugleich der Fehler (12') mit zunehmender Annäherung an die Schattengrenze größer wird. Im

II) *unbeschatteten Raum* werden nach (6) die Kreiswellen $u_s \mp u_s'$ überlagert von der ebenen Welle u_0 , zu der im

I) *Reflexionsraum* noch u_0' tritt.

Im Gebiet II entsteht durch *Interferenz* der ebenen mit den Zylinderwellen ein System von *hellen und dunklen Streifen*, nämlich dort, wo die Summe

$$u_s \mp u_s' + u_0 = e^{ik(st-r) + i\frac{3\pi}{4}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}} \mp \frac{1}{\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi'}{2}} \right) e^{ik(ct+x)},$$

also auch ihr für die reale Lichterregung maßgebender Imaginärteil maximale und minimale *Amplitude* besitzt; bringt man $u_s \mp u_s' + u_0$ auf die Form $e^{ikct} \cdot A \cdot e^{i\delta}$, so erhält man für die Amplitude A den Ausdruck

$$(14) \left\{ \begin{aligned} A^2 &= 1 + \left[\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}} \mp \frac{1}{\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi'}{2}} \right) \right]^2 \\ &\quad + 2 \left[\dots \right] \cdot \cos \left[k(x+r) - \frac{3\pi}{4} \right]. \end{aligned} \right.$$

Dieser hat Extremalwerte auf den *Parabeln*

$$(14') \left\{ \begin{aligned} k(x+r) - \frac{3\pi}{4} &= n \cdot \pi \quad (n = 0, \mp 1, \mp 2, \dots) \\ \text{oder anders geschrieben} \\ 2kr \cos^2 \frac{\psi}{2} &= \pi \left(n + \frac{3}{4} \right) \\ \text{oder anders geschrieben} \\ y^2 &= \lambda \left(n + \frac{3}{4} \right) \left[-x + \frac{\lambda}{4} \left(n + \frac{3}{4} \right) \right] \end{aligned} \right.$$

und zwar *Maxima* für gerades n , *Minima* für ungerades n . Diese Parabeln sind mit den Parabeln (13') koaxial und konfokal.

Auf den Parabeln (14') liegen übrigens die Schnittpunkte der *Kreise*

$$r = \left(q + \frac{3}{4} \right) \frac{\lambda}{2} \quad (q = 0, 1, 2, \dots)$$

auf denen u_s (13) die Phasen $q \cdot \pi + k c t$ hat, mit den Geraden

$$x = p \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

auf denen u_0 die Phasen $p \cdot \pi + k c t$ hat. Einige dieser Kreise und Geraden sind in Fig. 4 ausgezogen, ebenso Stücke der Parabeln (14'), welche ihre Lage zu allen Zeiten beibehalten.

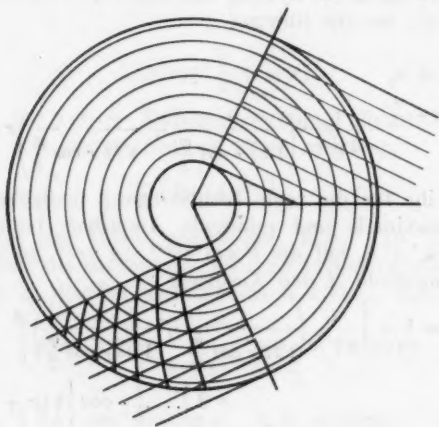


Fig. 4.

Im Schattenraum treten nach (6) keine Interferenzen von $u_s \mp u_s'$ mit u_0 auf.

Alle diese Ergebnisse der Sommerfeldschen Untersuchung werden hier angeführt, damit wir die Verhältnisse bei endlich breiten Wellenzügen mit denen bei unendlichen vergleichen können.

§ 5. Chronologische Schilderung der Beugung eines endlichen Wellenzuges.

Mit dieser Beugungserscheinung im stationären Grenzfall vergleichen wir jetzt die Erscheinungen bei einem endlichen ebenen Wellenzug (6) (5') (9). Je nachdem die Grenzen $\sigma_1 \sigma_2$ in (9) (9') reell ausfallen oder imaginär werden und daher durch 0 zu ersetzen sind, hat man die drei Fälle zu unterscheiden:

$$a) \quad ct - r < -\frac{N\lambda}{2}.$$

Dann wird sowohl σ_1 wie σ_2 in (9) imaginär; beide sind also durch 0 zu ersetzen. Daher wird

$$(15a) \quad u_s = 0, \text{ falls } ct - r < -\frac{N\lambda}{2};$$

$$b) \quad -\frac{N\lambda}{2} < ct - r < +\frac{N\lambda}{2}.$$

Dann wird nur σ_1 imaginär, also aus (8') (9)

$$(15b) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma = \sqrt{k(ct - r + N\lambda/2)} \\ u_s = -\frac{1}{\pi} e^{ik(ct-r)} \sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2} \int_0^{\frac{\psi}{2}} \frac{e^{-i\sigma^2}}{r^2 + \sigma^2} d\sigma, \\ \text{falls } |ct - r| < \frac{N\lambda}{2}. \end{array} \right.$$

$$c) \quad ct - r > +\frac{N\lambda}{2}.$$

Dann sind beide Grenzen σ_1 und σ_2 reell, also

$$(15c) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma = \sqrt{k(ct - r + N\lambda/2)} \\ u_s = -\frac{1}{\pi} e^{ik(ct-r)} \sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2} \int_{\frac{\psi}{2}}^{\frac{\psi}{2}} \frac{e^{-i\sigma^2}}{\sigma^2 + r^2} d\sigma, \\ \sigma = \sqrt{k(ct - r - N\lambda/2)} \\ \text{falls } ct - r > N\lambda. \end{array} \right.$$

Die Gebiete (a) und (b) (vgl. Fig. 5) stoßen in der Grenzlinie $r = ct + N\lambda/2$ zusammen, die Gebiete (b) und (c) in der Grenzlinie $r = ct - N\lambda/2$.

Die beiden Grenzlinien sind Kreise, deren Peripherien mit Lichtgeschwindigkeit c von der Schirmkante radial fort-eilen.

Mit Hilfe der Gleichungen (6) und (15a, b, c) können wir nun den zeitlichen Ablauf des Beugungsvorganges vollständig beschreiben (Fig. 5).

In einem weit zurückliegenden Zeitmoment

$$ct < -\frac{N\lambda}{2}$$

haben wir nur den einfallenden ebenen Wellenzug u_0 (5'). Dieser schiebt sich mit der Geschwindigkeit c in Richtung

1) Über die Normierung von t vgl. § 1.

der negativen x -Achse (Fig. 1) gegen die Schirmkante $x = y = 0$, $r = 0$ zu, ohne daß in den übrigen Partien der xy -Ebene der anfängliche Ruhezustand gestört wird. Im Moment

$$ct = -\frac{N\lambda}{2}$$

erreicht der ebene Wellenzug mit seiner Front die Schirmkante (im Moment $ct = +N\lambda/2$ wäre er gerade über die Schirmkante hinweggegangen, wenn keine Störung einträte). Der Wellenzug u_0 wird nun, von $ct = -N\lambda/2$ an, durch die Schattengrenze ($\cos \psi/2 = 0$, $y = 0$ bei negativem x) in zwei Teile zerschnitten. Der eine Teil wandert zur Linken der Schattengrenze ungestört fort (Fig. 5), der andere Teil

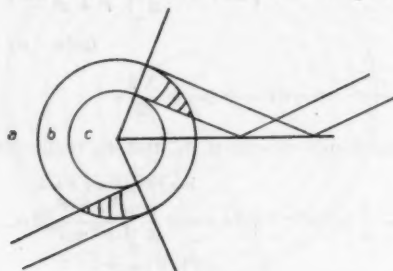


Fig. 5.

wird vom Schirm vernichtet. Statt seiner tritt weiterhin der „reflektierte“ ebene Wellenzug u'_0 auf. Außerdem beginnt aber im Moment $ct = -N\lambda/2$ radial von der Schirmkante aus der Wellenzug $u_s \mp u'_s$ auszugehen, den man als Kreisimpuls bzw. bei Hinzunahme der z -Koordinate als *Zylinderimpuls* bezeichnen kann. Die Lage der drei Gebiete (15 a, b, c) hängt nämlich von der Zeit ab:

$$\begin{aligned} \text{a) } ct + \frac{N\lambda}{2} < r < \infty, \quad \text{b) } ct - \frac{N\lambda}{2} < r < ct + \frac{N\lambda}{2}, \\ \text{c) } 0 < r < ct - \frac{N\lambda}{2}. \end{aligned}$$

Solange $ct < -N\lambda/2$ ist, nimmt das Gebiet (a) die ganze Ebene $0 < r < \infty$ ein, so daß u_s und u'_s nach (15a) überall gleich Null sind.

Von $ct = -N\lambda/2$ an wird das Gebiet (a) von der Schirmkante aus radial mit Lichtgeschwindigkeit zurückgedrängt und läßt im Innern des Kreises $r = ct + N\lambda/2$ Raum für

das Gebiet (b), in welchem sich $u_s \mp u_s'$ aus (15b) bestimmt. Von $ct = +N\lambda/2$ an beginnt von der Schirmkante aus das Gebiet (c) sich auszubreiten, nach außen begrenzt durch einen Kreis $r = ct - N\lambda/2$, in dessen Innern sich $u_s \mp u_s'$ aus (15c) bestimmt. Von $ct = +N\lambda/2$ an bildet (b) ein Ringgebiet, wie in Fig. 4 gezeichnet.

Es tritt also an kleiner Stelle des Raumes eine Lichterregung auf, bevor nicht die zur Ausbreitung mit gewöhnlicher Lichtgeschwindigkeit um die Schirmkante herum nötige Zeit abgelaufen ist.

Wie in § 6 gezeigt werden soll, läßt sich u_s im Gebiet (b) auffassen als Überlagerung der stationären Erregung (13) des § 4 und eines Anklingungsvorganges, welcher sich aber nur nahe dem äußeren Rand $r = ct + N\lambda/2$ des Gebietes (b) wesentlich bemerkbar macht. In denjenigen Teilen von (b), welche mehr als etwa eine Wellenlänge λ zentral vom äußeren Rand entfernt liegen, findet sich in § 6 die wirkliche Erregung u_s nur wenig von der stationären Erregung (11') verschieden.

Abwechselnde Maxima und Minima der Lichterregung können nur dort vorkommen, wo sich das Kreisgebiet (b) mit dem Gebiet des ebenen Wellenzuges u_0 bzw. u_0' überdeckt, wo also Interferenz von u_0 bzw. u_0' mit $u_s \mp u_s'$ zustande kommt (Fig. 5). In diesen Überdeckungsgebieten sind dann aber die Lagen und Intensitätsverhältnisse der hellen und dunklen Streifen die gleichen wie im stationären Fall des § 4, wenn wir von dem erwähnten Anklingungsvorgang dicht am Rand $r = ct + N\lambda/2$ zunächst absehen. Die in Fig. 4 für den stationären Fall eingezeichnete Lage der Maxima und Minima gilt dann ohne weiteres auch beim abgebrochenen Wellenzug für das Überdeckungsgebiet. Da der Schnittpunkt der Rückfront von u_0 $x = -ct + N\lambda/2$ mit dem äußeren Rand $r = ct + N\lambda/2$ des Ringgebietes (b) auf der Parabel

$$(16) \quad x + r = N\lambda$$

wandert, welche mit den Parabeln (14')

$$(16') \quad \begin{cases} x + r = \left(-\frac{5}{8} + p\right)\lambda & \text{helle Streifen} \\ x + r = \left(-\frac{1}{8} + p\right)\lambda & \text{dunkle Streifen} \end{cases} \quad (p = 1, 2, \dots)$$

konfokal ist, liegen innerhalb der Grenzparabel (16) gerade die N hellen und die N dunklen Streifen der niedrigsten Ordnungen ($p = 1, 2, \dots N$). D. h.

Ein abgebrochener ebener Wellenzug von N Perioden gibt nur die N hellen und N dunklen Streifen der N niedrigsten Ordnungen.

Aus der Bedingung, daß die Streifen (16') nur zwischen der Geraden $x = -ct + N\lambda/2$ und dem Kreis $r = +ct + N\lambda/2$ auftreten, ergibt sich die Beobachtungsdauer $\tau_p^{(h)}$ bzw. $\tau_p^{(d)}$ des p ten hellen bzw. dunklen Streifens zu

$$(16'') \quad \tau_p^{(h)} = \frac{\lambda}{c} \left(N + \frac{5}{8} - p \right) \quad \text{bzw.} \quad \tau_p^{(d)} = \frac{\lambda}{c} \left(N + \frac{1}{8} - p \right).$$

Von diesen Zeiten ist aber, wie in § 6 abgeleitet wird, etwa eine Wellenperiode $\lambda/c \cdot 1$ als Anklingungsdauer in Abzug zu bringen. Daher wird der letzte helle und dunkle Streifen nicht mehr deutlich zum Vorschein kommen.

Im Kreisgebiet (c) spielt sich ein zum Anklingungsvorgang reziproker Abklingungsprozeß ab (§ 6).

§ 6. Abklingung und Anklingung.

Wir wollen nun ein Bild über das allmähliche Abklingen der Zylindererregung u_z im Gebiet (c), Fig. 5, gewinnen, wenn ein Wellenzug auf seiner Rückseite abgebrochen wird, der vorher schon seit unendlich langer Zeit gewirkt hat, der also aus ∞ vielen Wellen λ besteht. Führen wir in jedem Punkt (r, φ) der xy -Ebene eine neue Zeitnormierung

$$(17) \quad ct' = ct - r - \frac{N\lambda}{2}$$

ein, so überstreicht der Grenzkreis der beiden Gebiete (b) und (c) (15 b, c) den Punkt (r, φ) im Moment $t' = 0$. Für $t' > 0$ liegt (r, φ) dauernd im Gebiet c. Bei endlichem r und t und unendlichem N wird dann

$$ct - r - \frac{N\lambda}{2} = ct', \quad ct - r + \frac{N\lambda}{2} = \infty, \quad ct + \frac{N\lambda}{2} = \infty.$$

Also wird aus (15c), da $e^{i\pi N} = +1$,

1) $+1$, falls N eine grade Zahl. Ist N ungrade, so ist im Folgenden durchweg das Vorzeichen von u_z umzukehren, d. h. die Phase um π zu verschieben, und in der Darstellung Figg. 7, 8 eine Drehung um π vorzunehmen, ohne daß sich physikalisch etwas ändert als die Normierung der Zeitrechnung.

$$(16) \quad u_s = -\frac{1}{\pi} e^{ikct'} \sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2} \int_0^{\infty} \frac{e^{-i\sigma^2}}{\sigma^2 + r^2} d\sigma \quad \text{für } t' > 0,$$

während für $t' < 0$ der stationäre Wert (11') gilt.

Wir beschränken uns auf Gebiete $\tau = \sqrt{2kr} \cos \psi/2 \gg \pi$. Dann können wir statt (11') (18) schreiben

$$(13) \quad u_s = \frac{-1}{\sqrt{-i\pi}} \frac{e^{ikct'}}{2i\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}} = \frac{e^{ikct' + i\frac{3\pi}{4}}}{2\sqrt{\pi} \sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}} \quad \text{für } t' < 0.$$

$$(18') \quad u_s = \left(-\frac{1}{\pi} e^{ikct'} \tau \int_0^{\infty} \frac{e^{-i\sigma^2}}{\sigma^2 + r^2} d\sigma \right) + \left(\frac{1}{\pi} e^{ikct'} \tau \int_0^{\infty} \frac{e^{-i\sigma^2}}{\sigma^2 + r^2} d\sigma \right).$$

Das erste Glied der Summe (18') ist identisch mit dem Ausdruck (10), § 4, und hat in unserer Annäherung den Wert (13).

Das zweite Glied von (18') behandeln wir in dem Falle, daß die obere Grenze $\sigma = \sqrt{kct'} \ll \tau = \sqrt{2kr} \cos \psi/2$ ist. Es wird dann mit Benutzung von (13) aus (18')

$$(19) \quad u_s = \frac{e^{i(kct' + \frac{3\pi}{4})}}{2\sqrt{\pi} \sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}} \left\{ 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-i\frac{3\pi}{4}} \int_0^{\sqrt{kct'}} e^{-i\sigma^2} d\sigma \right\}.$$

Um den Verlauf von u_s zu veranschaulichen, wollen wir die komplexe Größe u_s in einer komplexen Ebene als Fahrstrahl mit den Polarkoordinaten ϱ und ω darstellen. Bis zum Zeitpunkt $t' = 0$ läuft dann nach (13) der Vektor (ϱ, ω) auf einem Kreis vom Radius $1:2\sqrt{\pi} \sqrt{2kr} \cos \psi/2$ mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit $d\omega/dct' = k$ und erreicht im Moment $t' = 0$ die Phase $\omega = 3\pi/4$ (Fig. 7). Für $t' > 0$ gilt (19); das darin vorkommende Integral

$$J = \int_0^{\sqrt{kct'}} e^{-i\sigma^2} d\sigma$$

ist aus der Fresnelschen Beugungstheorie bekannt. In einer komplexen J -Ebene läuft J im Moment $t' = 0$ vom Nullpunkt aus, berührt dort die positive reelle Achse von unten und läuft dann auf einer Cornuschen Spirale um den asymptotischen Punkt

$$\frac{\sqrt{-i\pi}}{2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-i\frac{\pi}{4}}.$$

Vgl. Fig. 6. In den Zeitpunkten $kct' = 0, 1\pi/2, 2\pi/2, 3\pi/2 \dots$ hat J abwechselnd horizontale und vertikale Tangenten in den markierten Punkten der Fig. 6. Für sehr kleine $\sqrt{kct'}$ hat J die Entwicklung

$$J = \sqrt{kct'} \left(1 - i \frac{kct'}{3} + \dots \right).$$

Dann wird also

$$(19') \quad \begin{cases} u_s = \frac{e^{i(kct' + \frac{3\pi}{4})}}{2\sqrt{\pi}\sqrt{2kr}\cos\frac{\psi}{2}} + \frac{1}{\pi} \frac{e^{ikct'}}{\sqrt{2kr}\cos\frac{\psi}{2}} \sqrt{kct'} (1 - \dots) \\ \quad = \frac{1}{\pi\sqrt{2kr}\cos\frac{\psi}{2}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{i\frac{3\pi}{4}} + \sqrt{kct'} (1 - \dots) \right). \end{cases}$$

Der u_s darstellende Fahrstrahl geht also für $t' > 0$ in horizontaler Richtung von der Phase $\omega = 3\pi/4$ aus fort; vgl. Fig. 7.

Für große $\sqrt{kct'}$ (die aber immer noch klein gegen $\sqrt{2kr}\cos\psi/2$ sein müssen, damit (19) benutzbar bleibt) wird durch partielle Integration:

$$\begin{aligned} J &= \int_0^\infty e^{-i\sigma^2} d\sigma - \int \frac{e^{-i\sigma^2}}{\sqrt{kct'}} d\sigma \\ &= \frac{\sqrt{-i\pi}}{2} - \frac{e^{-ikct'}}{2i\sqrt{kct'}} \left(1 - \frac{1}{2i} \frac{1}{kct'} + \dots \right). \end{aligned}$$

Daher wird

$$(19'') \quad u_s = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{kct'}\sqrt{2kr}\cos\frac{\psi}{2}} \left(i - \frac{1}{2kct'} + \dots \right).$$

Der u_s darstellende Fahrstrahl (ϱ, ω) mündet also für große kct' , von links oben kommend, in die positiv imaginäre Achse im Nullpunkt ein. Die Lage des Fahrstrahles (ϱ, ω) zu den Zeiten

$$kct' = -\frac{1\pi}{2}, \quad 0, \quad \frac{1\pi}{2}, \quad \frac{2\pi}{2} \dots$$

ist in Fig. 7 markiert. Mit wachsender Zeit t' nimmt die Amplitude von u_s wegen (19'') nach Ablauf einiger Perioden proportional $1/\sqrt{kct'}$ ab.

Ist aber $\sqrt{kct'}$ groß, ohne gleichzeitig klein gegen $\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}$ zu sein, so berechnen wir u_s direkt durch eine Entwicklung von (18), und finden durch partielle Integration von (18) als erstes Glied für große $\sqrt{kct'}$ und große $\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}$

$$(19'') \quad u_s = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{kct'}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2} + \frac{kct'}{\sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}}}.$$

Der Unterschied zwischen u_s in den beiden Fällen, welche (19'') und (19''') zugrunde liegen, kommt erst bei großem kct' zum Vorschein, wo die Amplitude von u_s sowieso bereits klein gegen die ursprüngliche Amplitude des stationären Falles geworden ist; Fig. 7 stellt also die *Abklingung* auch in dem (19''') zugrunde liegenden Fall praktisch genau dar.

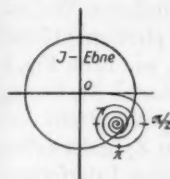


Fig. 6.



Fig. 7.



Fig. 8.

Es ist jetzt leicht, den Vorgang der *Anklingung* in einem Punkt (r, φ) der xy -Ebene zu behandeln, wenn derselbe aus dem Gebiet (a) in das Gebiet (b) eintritt [Gl. (15a, b)], Fig. 5. Führen wir die neue Zeitrechnung

$$ct'' = ct - r + N\lambda$$

ein, so überstreicht die äußere Kreisbegrenzung des Gebietes (b) den Punkt (r, φ) im Moment $t'' = 0$. Für $t'' < 0$ ist in (r, φ) nach (15a) $u_s = 0$. Für $t'' > 0$ gilt (15b)

$$(20) \quad u_s = -\frac{1}{\pi} e^{ikct'} \tau \int_0^{\sqrt{kct'}} \frac{e^{-i\sigma^2}}{\sigma^2 + \tau^2} d\sigma, \quad \text{wo } \tau = \sqrt{2kr} \cos \frac{\psi}{2}.$$

Das ist aber nichts anderes als das zweite Glied der Summe (18'), nur mit entgegengesetztem Vorzeichen. Das erste Glied

jener Summe stellte die stationäre Erregung bei unendlich langen Wellenzügen dar. Die Beschreibung des *Anklingungsvorganges* erhält man also durch *Subtraktion der Abklingung von der stationären Erregung*. Die Darstellung der Abklingung in der komplexen Ebene erhält man durch vektorielle Subtraktion des Fahrstrahles $u_s(k c t'')$ der Fig. 7 von einem Fahrstrahl, der mit der Amplitude $1:2\sqrt{\pi} \sqrt{2 k r} \cos \psi/2$ und mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit $d\omega/dt = kc$ im Moment $t'' = 0$ die Phase $\omega = 3\pi/4$ erreicht. In Fig. 8 ist diese Subtraktion ausgeführt; man erkennt, daß u_s bereits nach einer halben Periode sich nicht mehr wesentlich von der stationären Erregung unterscheidet.

§ 7. Photographische Gesamtwirkung einzelner und sukzessiver Wellenzüge.

Neben dem chronologischen Verlauf des Beugungsvorganges interessiert uns die *Integrawirkung* des abgebrochenen Wellenzuges auf eine in den Beugungsraum gestellte photographische Platte. Eine bestimmte Stelle der Platte wird, wie nach Fig. 5 erkennbar, erst eine Zeitlang von den reinen ebenen Wellen u_0 überstrichen. Dann kommt eine Zeit, wo dieselbe Stelle der Platte *gleichzeitig* von den ebenen u_0 und den Zylinderwellen $u_s \mp u_s'$ überstrichen, also mit hellen und dunklen Interferenzstreifen belichtet wird; bzw. eine Zeit, wo die Stelle der Platte im Dunklen liegt. Schließlich bleibt die Stelle unter der alleinigen Wirkung der Zylindererregung $u_s \mp u_s'$ zurück. Ist N eine nicht gar zu kleine ganze Zahl, so dürfen wir den An- und Abklingungsvorgang des § 6, der sich nur etwa *eine* Periode lang bemerkbar macht, außer Betracht lassen und für u_s die Formeln des stationären Falles § 4 benutzen. Nennt man A_0, A_s, A_{0s} die Amplituden am Plattenpunkt (r, φ) in der ebenen, Zylinder- und Interferenz-erregung, so ist nach (5') (13) (14)

$$(21) \quad \begin{cases} A_0^2 = 1, \\ A_s^2 = \frac{1}{4\pi^2 k r} \left(\frac{1}{\cos \psi/2} \mp \frac{1}{\cos \psi'/2} \right)^2, \\ A_{0s}^2 = A_0^2 + A_s^2 + 2 A_0 A_s \cos \left[k(x+r) - \frac{3\pi}{4} \right]. \end{cases}$$

Ist τ die Verweilzeit im Interferenzlicht, so wird der photographische Gesamteindruck (vgl. Fig. 5)

$$J = \tau \cdot A_0^2 + \left(\frac{N\lambda}{c} - \tau\right) (A_0^2 + A_s^2), \quad \left(\tau < \frac{N\lambda}{c}\right)$$

$$(22) \quad J = \frac{N\lambda}{c} (A_0^2 + A_s^2) + 2 A_0 A_s \cos [\dots] \cdot \tau.$$

Daneben schreiben wir die photographische Wirkung (14), welche während eines Zeitintervalles $N\lambda/c$ bei stationärer Erregung hervorgebracht wird:

$$(23) \quad G = \frac{N\lambda}{c} (A_0^2 + A_s^2) + 2 A_0 A_s \cos [\dots] \cdot \frac{N\lambda}{c}.$$

Der Unterschied zwischen abgebrochenen und stationären Wellenzügen besteht also darin, daß das zu Streifen Anlaß gebende Kosinuglied im ersten Fall den mit wachsender Ordnung abnehmenden Faktor τ , im zweiten Fall statt dessen den konstanten Faktor $N\lambda/c$ hat. An der Stelle des p ten hellen bzw. dunklen Streifens, wo der \cos sein Extremum $+1$ bzw. -1 hat und τ nach (16'') durch $\tau_p^{(h)}$ bzw. $\tau_p^{(d)}$ gegeben ist, wird für

$$p < N \quad \begin{cases} J_p^{(h)} = \frac{N\lambda}{c} (A_0^2 + A_s^2) + \frac{\lambda}{c} (N - p + \frac{1}{2}) 2 A_0 A_s, \\ J_p^{(d)} = \frac{N\lambda}{c} (A_0^2 + A_s^2) - \frac{\lambda}{c} (N - p + \frac{1}{2}) 2 A_0 A_s, \end{cases}$$

$$p > N \quad \begin{cases} J_p^{(h)} = \frac{N\lambda}{c} (A_0^2 + A_s^2), \\ J_p^{(d)} = \frac{N\lambda}{c} (A_0^2 + A_s^2), \end{cases}$$

$$\begin{cases} G_p^{(h)} = \frac{N\lambda}{c} (A_0^2 + A_s^2) + \frac{N\lambda}{c} 2 A_0 A_s, \\ G_p^{(d)} = \frac{N\lambda}{c} (A_0^2 + A_s^2) - \frac{N\lambda}{c} 2 A_0 A_s. \end{cases}$$

Es wird also der Gegensatz zwischen hellen und dunklen Streifen bei kurzen Wellenzügen *mehr* verbleichen als bei stationärer Wellenerregung, derart, daß ein Zug von N Wellen in höherer als N ter Ordnung überhaupt keine Streifen mehr abgibt.

Hat man statt des betrachteten isolierten Wellenzuges eine Reihe sukzessiver Wellenzüge von je N Perioden, die aber in keiner Phasenbeziehung zueinander stehen, so läßt sich durch eine einfache Wahrscheinlichkeitsbetrachtung zeigen, daß zwar nicht in jedem Augenblick, wohl aber im *Durch-*

schnitt über viele Phasenwechsel die photographische Wirkung pro Zeitintervall $N\lambda/c$ ebenfalls durch obige Formeln wiedergegeben wird. Wechselt dagegen die Phase nicht immer genau nach N Perioden, sondern mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit einmal nach N_1 , ein andermal nach N_2 , N_3, \dots Perioden, so findet man die *durchschnittliche* photographische Wirkung pro Zeiteinheit durch *Summierung* der zu $N = N_1, N = N_2 \dots$ gehörigen Ausdrücke, nachdem man sie mit passenden Wahrscheinlichkeitsfaktoren multipliziert hat. In diesem Fall hört der Gegensatz zwischen hellen und dunklen Streifen *nicht* in einer bestimmten Ordnung *ganz* auf, sondern er verblaßt nur viel schneller mit wachsender Ordnung, als es bei stationärer Wellenerregung der Fall ist: je häufiger die Phasenwechsel, desto flacher werden in einer bestimmten Plattengegend die Intensitätsmaxima, — eine Erscheinung, die eine gewisse, aber nur ganz äußerliche¹⁾ Analogie zu der Abflachung des nach Wellenlängen oder Schwingungszahlen aufgetragenen *Fourierspektrums* von Wellenzügen mit Phasenwechseln hat.

Resultate.²⁾

1. Bei der Beugung eines ebenen Wellenzuges an der Halbebene gelangt an keine Stelle des Raumes eine Lichterregung, bevor nicht die zur Ausbreitung mit normaler Lichtgeschwindigkeit um die Schirmkante herum nötige Zeit abgelaufen ist.

2. Besteht der Wellenzug aus N Wellen λ , so zeigt er im Beugungsbild nur die N hellen und N dunklen Streifen der N ersten Ordnungen. Die Beobachtungsdauer des hellen bzw. dunklen Streifens p ter Ordnung ist

$$(16'') \quad \tau_p^{(h)} = \frac{\lambda}{c} (N - p + \frac{1}{2}) \quad \text{bzw.} \quad \tau_p^{(d)} = \frac{\lambda}{c} (N - p + \frac{1}{2}),$$

nimmt also mit wachsender Ordnung p linear gegen Null ab.

1) Der fehlende innere Zusammenhang geht schon daraus hervor, daß das beobachtete Beugungsbild überall die gleiche Farbe λ hat, während das Fourierspektrum in seinen verschiedenen Teilen verschiedene Frequenzen besitzt.

2) Eine kurze Ableitung dieser Resultate für den Spezialfall senkrechter Inzidenz, bei der die mathematischen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung ohne Beweis mitgeteilt werden, findet sich bei A. Landé, Über ein Paradoxon der Optik, Physik. Zeitschr. 16. p. 201. 1915.

3. Die Streifen stellen sich nicht plötzlich in ihrer vollen Intensitätsstärke her und verlöschen nicht plötzlich, sondern durchlaufen einen *Anklingungs-* bzw. einen *Abklingungszustand*. Jedoch ist sowohl die An- wie die Abklingung innerhalb von ein bis zwei Lichtperioden in großer Annäherung abgeschlossen.

4. Ist also N eine nicht allzu kleine ganze Zahl, so haben die hellen und dunklen Streifen fast während der *ganzen* Zeit (16'') ihres Auftretens die gleiche zeitlich konstante Intensität und Schärfe, wie im Falle stationärer Wellenerregung während der ganzen unendlichen Zeit (keine Streifenverbreiterung durch Verkürzung des Wellenzuges).

5. Die *photographische Gesamtwirkung* einer Wellenerregung mit Phasenwechseln zeigt dagegen eine bei vermehrter Häufigkeit der Phasenwechsel zunehmende *Verwischung* der Maxima und Minima, eine Erscheinung, die mit wachsender Beobachtungsordnung an Stärke zunimmt.

Cholm, September 1915.

(Eingegangen 22. September 1915.)

**6. Über die elektromagnetische
und spektrale Analyse der Kanalstrahlen;
von T. Retschinsky.**

(Hiorza Tafel IX—XII.)

Zur Analyse von Kanalstrahlen kommen im wesentlichen zwei Methoden in Betracht.

Untersucht man das von Kanalstrahlen emittierte Licht, so kann man aus der Verschiebung der Spektrallinien ($\Delta\lambda$) auf die Geschwindigkeit (v) der leuchtenden Teilchen schließen, da nach dem Dopplerprinzip

$$\frac{v}{c} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda},$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit, λ die von der Quelle ausgesandte Wellenlänge bedeutet.

Andererseits, wenn x die magnetische und y die elektrische Ablenkung des Kanalstrahlteilchens bedeutet, läßt sich seine Geschwindigkeit aus den Formeln

$$x = \frac{eA}{mv} \quad \text{und} \quad y = \frac{eB}{mv^2}$$

berechnen, wo e/m die spezifische Ladung, und A und B die Konstanten sind, die die Stärke der ablenkenden Felder und Apparatdimensionen enthalten.

Es ist von Interesse festzustellen, ob es die Teilchen von derselben Geschwindigkeit sind, die im Kanalstrahl die bewegte Linie emittieren und durch das elektrische und magnetische Feld abgelenkt werden.

H. Wilsar¹⁾ berechnet die Geschwindigkeiten aus dem Dopplereffekt und aus den Ablenkungsversuchen von W. Wien und findet, daß die bei den zwei Versuchsmethoden in Betracht kommenden Träger nicht identischer Natur sind.

1) H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. p. 1251. 1912.

L. Vegard¹⁾ kommt auf Grund der eigenen Versuche über den Dopplereffekt zum Schluß, daß die Unterschiede zwischen den Resultaten von W. Wien und H. Wilsar im Falle von Sauerstoff nicht durch die Anwendung verschiedener Methoden bedingt sind, sondern durch Unterschiede der Entladungsbedingungen und daraus folgender verschiedener Geschwindigkeitsverteilung zu erklären sind.

In einer Arbeit „Vergleich der Resultate der elektromagnetischen und der spektralen Analyse der Kanalstrahlen“ bespricht J. Stark²⁾ die übereinstimmenden und abweichenden Resultate der zwei Methoden und kommt zum Schluß, daß die Übereinstimmung in den meisten Fällen gut ist, die vorhandenen Abweichungen können durch die Unterschiede der Versuchsbedingungen erklärt werden.

Auf Anregung von Hrn. Geheimrat W. Wien habe ich Versuche angestellt, bei welchen die Energieverteilung im abgelenkten Kanalstrahl und die Schwärzungsverteilung des Dopplerstreifens mit derselben Versuchsanordnung und bei möglichst ähnlichen Versuchsbedingungen untersucht wurden.

Die Resultate der Energiemessungen sind bereits in diesen Annalen³⁾ veröffentlicht worden. In der vorliegenden Mitteilung sind die Ergebnisse über den Dopplereffekt zusammengestellt.

Vergleich der Schwärzungskurve mit der Energiekurve.

Will man die Energieverteilung und den Dopplereffekt der Kanalstrahlen bei genau gleichen Versuchsbedingungen untersuchen, so stößt man auf folgende Schwierigkeit: die Energiemessungen erfordern sehr gutes Vakuum im Beobachtungsraum und eine konstante Stromquelle (Influenzmaschine). Bei diesen Bedingungen leuchtet der Kanalstrahl so schwach, daß die Expositionszeit von 20 Stunden auch bei einem lichtstarken Spektrographen nicht ausreicht, um die Spektren zu photographieren.

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. p. 625. 1913.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 961. 1913.

3) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 47. p. 525. 1915. (Wird mit „Arbeit A“ bezeichnet.)

Um die Aufgabe zu erleichtern, habe ich für die Untersuchung des Dopplereffektes etwas andere Versuchsbedingungen gewählt, als bei der Energiemessung. Der Druck im Beobachtungsraum ist höher genommen (0,007 mm Hg statt 0,0005 bei der Energiemessung) und statt der Influenzmaschine ein Induktorium mit Turbinenunterbrecher benutzt. Der durch diese Änderung der Versuchsbedingungen verursachte Unterschied in der Energieverteilung wurde mit Hilfe der photographischen Methode, die in beiden Fällen brauchbare Resultate gibt, untersucht. Wie wir unten sehen werden, ist dieser Unterschied nicht groß und kommt bei dem Vergleich der Schwärzungskurve mit der Energiekurve nicht in Betracht.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Energiemessungen. Es wurde mit einem lichtstarken Steinheil-spektrographen in der Richtung des Kanalstrahls photographiert (Hauffplatten ultra-rapid). Die Expositionszeit betrug 12 Stunden. Die Spektrallinien wurden mit dem Hartmannschen Mikrophotometer ausphotometriert und die Schwärzungen als Ordinaten, die Trommelstellungen des Mikrophotometers oder die daraus berechneten Geschwindigkeiten als Abszissen aufgetragen.

Fig. 1 stellt die Schwärzungskurve der Sauerstofflinie 4591,1 mit ihrem Dopplerstreifen dar. Daneben ist auch die Linie 4596,6 ausphotometriert, um die Dispersion an der betreffenden Stelle des Spektrums zu ermitteln.

In der Fig. 2 A ist dieselbe Schwärzungskurve im Geschwindigkeitsmaßstab wiedergegeben. Zum Vergleich gibt Fig. 2 B die Energieverteilung im positiven magnetischen Spektrum bei ähnlichen Versuchsbedingungen. Die Maxima *b* und *c* entsprechen den schnellen und langsamen Atomen, das Maximum *a* den Molekülen im doppelten Abszissenmaßstab.

Wenn auch die beiden Maxima der Atome, die in der abgebildeten Energiekurve angedeutet sind und bei niedrigeren Spannungen gut getrennt erscheinen, in der Schwärzungskurve nicht zum Vorschein kommen, so kann man doch aus der Breite der Schwärzungskurve schließen, daß sie den Teilchen von zwei Geschwindigkeitsintervallen entspricht und daß das Schwärzungsmaximum und das Energiemaximum innerhalb der Fehlerquellen bei denselben Geschwindigkeiten liegt.

Die Breite der Schwärzungskurve kann nicht durch die Schwankungen der Entladungsspannung erklärt werden, da die Lage des Maximums bei so hohen Spannungen nur wenig

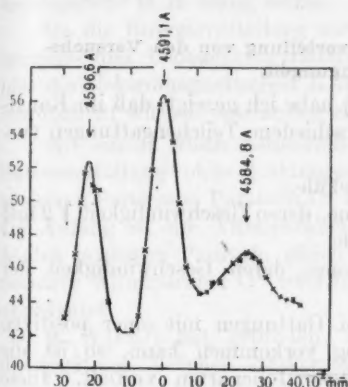


Fig. 1.

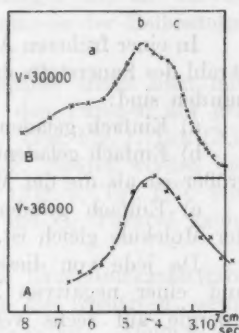


Fig. 2.

von der Spannung abhängig ist. Aus der Tab. I, Arbeit A p. 534 kann man berechnen, daß die Erhöhung von 30000 auf 38000 Volt die Verschiebung des Maximums *b* um 10 Proz. bedingt.

Auch der Umstand, daß das Induktorium statt der Influenzmaschine als Stromquelle diente, verursacht keinen merklichen Unterschied in der Energieverteilung, wie unten gezeigt wird.

Die Moleküle haben in den Energiekurven dieselben Geschwindigkeiten wie die langsamen Atome, aber nur ein Geschwindigkeitsintervall. Daraus kann man schließen, daß die Träger der betreffenden Funkenlinie die Atome sind. Ob es positive, negative oder neutrale Atome sind, läßt sich aus diesen Versuchen nicht schließen, da die Teilchen ihre spezifische Ladung fortwährend ändern. Auch ist es wahrscheinlich, daß die neutralen Teilchen ungefähr dieselbe Geschwindigkeitsverteilung haben wie die positiven.¹⁾ Wie in der Arbeit A

1) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ann. d. Phys. 37. p. 231. 1912.

gezeigt ist, sind auch bei den negativen Teilchen, die zuerst positiv und dann neutral waren, alle drei Ionengattungen vorhanden. Nur ist die Energie bei den negativen Teilchen etwas anders verteilt.

Abhängigkeit der Energieverteilung von den Versuchsbedingungen.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß im Kanalstrahl des Sauerstoffs drei verschiedene Teilchengattungen vorhanden sind:

- a) Einfach geladene Moleküle.
- b) Einfach geladene Atome, deren Geschwindigkeit $\sqrt{2}$ mal größer ist als die der Moleküle.
- c) Einfach geladene Atome, deren Geschwindigkeit der der Moleküle gleich ist.

Da jede von diesen drei Gattungen mit einer positiven und einer negativen Ladung vorkommen kann, so ist die Energie auf sechs verschiedene Ionenarten verteilt. Diese Verteilung ist von den Versuchsbedingungen stark abhängig.

In der vorliegenden Arbeit wird die Abhängigkeit der Energieverteilung von der Entladungsart, dem Gasdruck und von Beimengung anderer Stoffe mit der photographischen Methode untersucht.

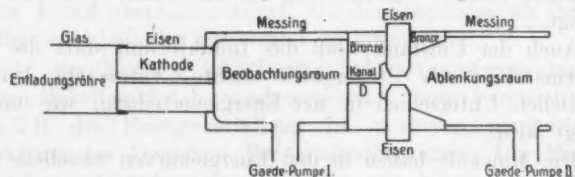


Fig. 3.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie in der Arbeit A. Nur wurde das Diaphragma *D* (Arbeit A, p. 526, Fig. 1) unmittelbar vor den Polen des Elektromagneten zu einem Kanal *D* (Fig. 3) von 20 mm Länge und 1,2 mm Durchmesser ausgebildet, wodurch der Raum hinter der Kathode in zwei Teile, Beobachtungs- und Ablenkungsraum, getrennt war (vgl. Fig. 3).

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 47, p. 525. 1915.

Dadurch wurde erreicht, daß man zwischen dem Beobachtungsraum und Ablenkungsraum eine Druckdifferenz herstellen konnte, indem man nur die Gaedepumpe I oder Gaedepumpe II in Gang setzte.

Da die Energieverteilung von der Vorgeschichte des Entladungs- und Beobachtungsraumes abhängig ist, so werden hier die elektromagnetischen Radiogramme in der Reihenfolge besprochen, wie sie entstanden sind.

Mit einem frisch hergestellten Apparat erhält man mit Sauerstofffüllung ohne Kühlungen vor den Pumpen auf der positiven Seite zwei Parabeln O^+ und O_2^+ (vgl. Fig. 1, Taf. IX). Im Anfang ist die Atomparabel stärker. Später werden die beiden positiven Parabeln gleich stark (Fig. 2, Taf. IX). Die negative Atomparabel O^- ist schwach, die O_2^- -Parabel kaum angedeutet.

W. Wien¹⁾ hat gefunden, daß im Sauerstoffkanalstrahl die positiven Teilchen stärker sind als die negativen, wenn man durch Kühlung den Hg-Dampf beseitigt. Ohne Kühlung überwiegen dagegen die negativen Teilchen. Das steht nicht im Widerspruch mit dem oben beschriebenen Resultat, weil Hg-Dampf im Anfang nur in ganz geringen Mengen vorhanden ist (vgl. Arbeit A, p. 535).

Nach einiger Zeit dringt Hg-Dampf allmählich in den Beobachtungsraum ein, und auch bei meinen Versuchsbedingungen werden die negativen Teilchen stärker als die positiven, wie aus den Figg. 3, 4, 5 u. 6, Taf. IX u. X, die ohne Kühlung gemacht sind, ersichtlich ist. Werden die Glasröhren, die nach den beiden Pumpen führen, mit CO_2 + Acetonmischung gekühlt, so sind wieder die positiven Teilchen stärker. Die Figg. 7, 8, 9 u. 10, Taf. X u. XI sind mit Kühlung gemacht.

Es ist bemerkenswert, daß die Energieverteilung der positiven und der negativen Teilchen durch die Anwesenheit von Hg-Dampf nicht wesentlich geändert wird. Es bleiben bei den positiven Teilchen die Moleküle am stärksten, dann kommen die langsamen Atome, die schnellen Atome sind die schwächsten. Nur die Energieverteilung innerhalb jedes einzelnen Streifens wird etwas geändert, indem die Parabelbögen bei Anwesenheit des Hg-Dampfes etwas kürzer werden.

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 33. p. 871. 1910; 39. p. 519. 1912.

Dieselbe Wirkung hat aber auch die Erhöhung des Sauerstoffdruckes im Beobachtungsraum, wie wir unten sehen werden.

In der Tab. I sind die Versuchsbedingungen für die reproduzierten Radiogramme zusammengestellt.

Tabelle I.

Figuren der Tafeln IX, X, XI und XII		Funkstrecke in mm $r = 15,5$ mm	Magnetisierungsstrom in Ampere	Druck im Beobachtungs- raum in mm Hg	Ablenkende Spannung (Plattenabstand $l = 4,5$ mm)	Stromquelle	Temperatur an Kühl- stellen	Expositionszeit in Minuten	Füllung im Vorrats- raum	Vorhandene Ionen- gattung
1	12	2,50	0,0006	625	Influenz- maschine	} Induk- torium	} Zimmer- tempe- ratur	65	O ₂	O ⁺ , O ₂ ⁺
2	9	2,50	7	625				85	"	O ⁺ , O ₂ ⁺ , O ⁻ , O ₂ ⁻
3	13	2,50	7	622				75	"	"
4	11,5	2,50	8	622	60			"	"	
5	6	2,50	8	622	165			"	"	
6	5,2	2,50	7	625	Inf.			260	"	"
7	11,5	2,50	7	623	Ind.	} CO ₂ + Aceton	85	"	"	
8	7,0	2,50	6	618	Inf.		120	"	O ⁺ , O ₂ ⁺	
9	7,0	2,50	0,0015	618	"		75	"	"	
10	6,5	2,50	48	615	"	} Zimm.	230	"	"	
11	10	2,50	08	614	Ind.		75	"	O ⁺ , O ₂ ⁺ , O ⁻ , O ₂ ⁻	
12	13	2,50	56	616	"		165	"	"	
13	8	2,50	07	617	"	"	75	0,5 · H ₂ + 0,5 · O ₂	"	
14	7	2,50	32	625	"	"	120	0,9 · H ₂ + 0,1 · O ₂	O ⁺ , O ⁻ , Hg ⁺	
15	7	0,60	66	622	"	CO ₂ + Ac.	90	H ₂	Hg ⁺	
16	10	0,60	44	622	"	"	60	"	H ⁺ , H ₂ ⁺ , O ⁺ , O ⁻ , Hg ⁺	
17	11,5	2,50	0,0008	622	"	Zimm.	60	O ₂	O ⁺ , O ₂ ⁺ , O ⁻ , O ₂ ⁻	

Die Wirkung der Entladungsspannung ist aus den Fig. 3, 4, 5 u. 6, Taf. IX u. X ersichtlich. Mit der Erhöhung der Spannung ziehen sich alle sechs Maxima gegen den neutralen Ring zusammen. Dabei wächst die Intensität der Atome etwas schneller als die der Moleküle. Das Verhältnis zwischen den positiven und den negativen Teilchen bleibt dabei unverändert.

Vergleicht man die mit Induktorium und mit Influenzmaschine bei gleichen Versuchsbedingungen gemachten Radiogramme (z. B. Figg. 5 und 6, Taf. X), so sieht man, daß die Stromquelle ohne wesentlichen Einfluß auf die Energieverteilung ist. Dieses Resultat ist bemerkenswert, da die Entladungen des Induktoriums bei gleichen Spannungen viel höhere Drucke im Entladungsraum verlangen. So ist z. B. Fig. 6 mit Influenzmaschine bei der Funkenstrecke $f = 5,2$ mm aufgenommen. Bei diesem Druck liefert das Induktorium die Entladungen mit $f = 17$ mm. Daraus folgt auch, daß der obenerwähnte Einfluß der Entladungsspannung auf die Energieverteilung nicht durch die Druckunterschiede hervorgerufen ist. Es ist wahrscheinlich, daß die Erhöhung der Geschwindigkeit die Dissoziation der Moleküle begünstigt.

Figg. 8, 9 und 10 sind mit den Drucken 0,0006, 0,0015 und 0,0048 aufgenommen worden. Man sieht, daß die Verdreifachung des mit einem Mc Leodschen Manometer im Beobachtungsraum gemessenen Druckes keinen Einfluß auf die Energieverteilung ausübt. Macht man den Druck 8mal größer, so werden die einzelnen Maxima homogener, da die langsameren Teilchen mehr geschwächt werden als die schnelleren. Die Unschärfe der Parabel nimmt zu, besonders am unteren Rande. Diese drei Aufnahmen sind mit CO_2 + Acetonekühlung gemacht worden.

Fig. 12, Taf. XI ist ohne Kühlung bei dem Druck¹⁾ $p = 0,0056$ gemacht worden. Es sind jetzt die positiven schnellen Atome noch immer stärker als die negativen. Die Energieverteilung der positiven und der negativen Teilchen hat sich in derselben Weise geändert; die positiven langsamen Atome sind auf Kosten der Moleküle stärker geworden. Die schnellen Atome sind jetzt stärker als die Moleküle. Dieses Resultat liefert den Beweis dafür, daß die langsamen Atome

1) Bei den Beobachtungen am Dopplereffekt hat H. Wilsar (l. c. p. 1263) bei Sauerstofffüllung den Druck $p = 0,011$ mm Hg gehabt. Meine Schwärzungskurve Figg. 1 und 2 ist bei $p = 0,007$ mm Hg aufgenommen. Daraus kann man schließen, daß trotz großer Druckunterschiede die Resultate der Energiemessungen und der Schwärzungsmessungen im Dopplereffekt vergleichbar sind, wenn man berücksichtigt, daß bei den Energiemessungen die Moleküle, bei dem Dopplereffekt die langsamen Atome vorherrschend sind.

durch Dissoziation der Moleküle im Beobachtungsraum entstanden sind. Bei diesen Versuchen wurde der Druck nur im Beobachtungsraum geändert. Im Ablenkungsraum, der vom Beobachtungsraum durch einen Kanal getrennt war, hat sich der Druck dabei nicht viel geändert.

Füllt man den Vorratsraum mit einem Gemisch $0,5 \cdot \text{H}_2 + 0,5 \cdot \text{O}_2$, so werden nicht nur die Moleküle, sondern auch die langsamen Atome geschwächt (Fig. 13, Taf. XI). Man kann den Vorgang folgendermaßen deuten. Die H_2 -Strahlen sind bekanntlich 4mal schneller als die O_2 -Strahlen. Die schnelleren Teilchen dissoziieren im Entladungsraum die O_2 -Moleküle in Atome. Diese werden durch den Kathodenfall beschleunigt und bilden die schnellen Atome.

Setzt man nur wenig H_2 dem O_2 zu ($0,3 \cdot \text{H}_2 + 0,7 \cdot \text{O}_2$), so verschwinden zuerst die langsamen Atome, die Moleküle bleiben stärker als die schnellen Atome. Das kann man in der Weise erklären, daß H_2 durch den Kathodenkanal viel schneller diffundiert als O_2 . Die H_2 -Atmosphäre vermindert die Dissoziation der Moleküle in langsame Atome im Beobachtungsraum.

Setzt man dem Sauerstoff viel H_2 zu ($0,9 \cdot \text{H}_2 + 0,1 \cdot \text{O}_2$), so verschwinden die Moleküle ganz und bleiben nur die schnellen Atome (Fig. 14, Taf. XII). Es erscheint dabei auch die Hg^+ -Parabel.

Füllt man den Vorratsraum nur mit H_2 , so bekommt man auch mit CO_2 + Acetonkühlung nur die Hg^+ -Parabel (Fig. 15, Taf. XII). Das magnetische Feld war bei dieser Aufnahme so klein gewählt, daß auch H^+ und H_2^+ -Parabeln auf der Platte erscheinen konnten. Der Umstand, daß trotz der Kühlung nur die Hg^+ -Parabel auf der Platte erscheint, kann dadurch erklärt werden, daß während der vorhergehenden Versuche mit O_2 in der Entladungsröhre Hg -Oxyd sich gebildet hat und beim Einlassen des H_2 durch Reduktion Hg frei wird.¹⁾

Das Abnehmen der Entladungsröhre und Auswaschen mit Säuren und Abschmiegeln der Kathode hatte zur Folge, daß außer Hg^+ noch H^+ , H_2^+ , O^+ und O^- -Parabeln erschienen (Fig. 16, Taf. XII), obgleich aus dem Vor-

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 497. 1913.

ratsraum durch die Kapillare in die Entladungsröhre nur H_2 zuströmt.¹⁾

Die mit einem neu angefertigten Apparat erhaltenen Radiogramme (Figg. 1 u. 2, Taf. IX) unterscheiden sich von den späteren dadurch, daß die Moleküle und die langsamen Atome schwächer sind. Da auch die Anwesenheit von H_2 dieselbe Wirkung hat, so muß man annehmen, daß die H_2 -Entwicklung aus den Teilen eines frisch hergestellten Apparates auch dann wochenlang andauert, wenn der Apparat für keine anderen Gase als Sauerstoff benutzt wird.

Durch die hier beschriebenen Versuche über Energieverteilung ist es erreicht, daß man in einem Sauerstoffkanalstrahl durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen die Atome oder die Moleküle zum Verschwinden bringen kann. Durch eine gleichzeitige Untersuchung des Spektrums und der Energieverteilung läßt sich in dieser Weise leicht die wichtige Frage entscheiden, welche Linien von den Atomen, und welche von den Molekülen emittiert werden.²⁾

Die Kanalstrahlteilchen ändern bekanntlich fortwährend ihre spezifische Ladung. Geschieht das in dem Moment, wenn das Teilchen sich in ablenkenden Feldern befindet, so erleidet es nicht die ganze Ablenkung.

Von solchen Teilchen rühren auf den Radiogrammen die Linien, welche den neutralen Ring mit den Parabelbögen

1) Da bei der Aufnahme Fig. 16, Taf. XII, trotz der Kühlung mit CO_2 + Aceton-Mischung, die Hg-Parabel sehr stark erscheint, so ist es unzweckmäßig, für die Energiemessungen im Wasserstoff das elektrische Spektrum zu benutzen. Bei Sauerstofffüllung ist man dagegen auch ohne Kühlung von Hg-Strahlen frei. Bestimmt man aus Energiemessungen die Mitte des unabgelenkten Strahles im magnetischen Spektrum mit Wasserstofffüllung, so erscheint diese nach der positiven Seite hin verschoben, was durch schwach abgelenkte Hg^+ -Strahlen verursacht wird. Dadurch werden die positiven Teilchen scheinbar schneller als die negativen. Aus diesem Grunde ist die Mitte des unabgelenkten Strahles in den Kurven der Fig. 15 aus den Messungen mit O_2 -Füllung bestimmt. Auch bei der photographischen Methode mit Sauerstofffüllung können bei ungenügender Dispersion des magnetischen Spektrums die positiven Teilchen scheinbar schneller als negative werden, wenn die Atome und Moleküle nicht getrennt erscheinen, da die O_2^- -Teilchen oft viel schwächer als die O_2^+ -Teilchen sind (vgl. Fig. 2, Taf. I).

2) Die Versuche sind in Angriff genommen.

verbinden. Ihre gekrümmte Form wird dadurch bedingt, daß das magnetische Feld größere Streuung hat als das elektrische.

In der Fig. 14, Taf. XII sieht man einen solchen Umladungsstreifen der O-Parabel. In der Fig. 6, Taf. X sieht man oben den Streifen der O_2^+ -Parabel. Unten sind zwei Streifen zu sehen, der eine gehört den O_2^- , der andere den O-Teilchen an.

Außer diesen Linien findet sich auf meinen Radiogrammen noch eine andere, die die Moleküle mit den langsamen Atomen verbindet. Sie rührt anscheinend von den geladenen Molekülen her, welche während des Passierens der ablenkenden Felder in geladene Atome dissoziieren. Diese Linie ist in der Fig. 11, Taf. XI bei den negativen Teilchen gut ausgebildet.

Erklärung der Abweichungen zwischen den Resultaten verschiedener Beobachter.

Wie im ersten Abschnitt gezeigt ist, stimmen die Energiekurven der Atome und die Schwärzungskurven der Funkenlinien überein, wenn in beiden Fällen die Versuchsbedingungen möglichst ähnlich gewählt werden. Will man die Resultate verschiedener Beobachter miteinander vergleichen, so muß man berücksichtigen, daß der Sauerstoffkanalstrahl drei verschiedene Ionenarten enthält und daß die Energieverteilung auf diese Ionenarten von den Versuchsbedingungen sehr abhängig ist. Es kann deshalb vorkommen, daß bei einem Beobachter die eine, bei dem anderen die andere Ionenart vorherrschend ist.

Die Schwärzungskurven von L. Vegard¹⁾ und H. Wilsar²⁾ haben nur ein Maximum, meine Energiekurven haben zwei Maxima. Es läßt sich aber zeigen, daß diese Schwärzungsmaxima und die Energiemaxima der langsamen Atome und der Moleküle bei denselben Geschwindigkeiten liegen, gleiche Entladungsspannungen vorausgesetzt, dagegen die Energiemaxima der schnellen Atome größeren Geschwindigkeiten entsprechen.

In der Fig. 4 sind die Geschwindigkeiten der maximalen Schwärzung für Sauerstoff nach den Versuchen von

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. p. 625. 1913.

2) H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. p. 1251. 1912.

L. Vegard (*) und H. Wilsar (*) als Ordinaten aufgetragen. Die Kreuze (+) bedeuten die Geschwindigkeiten der Energiemaxima der Moleküle, die Kreise (○) die der langsamen Atome nach meinen Messungen (vgl. Arbeit A, p. 558, Tabelle III, v_a und v_c). Die Abszissen sind die entsprechenden Entladungsspannungen.

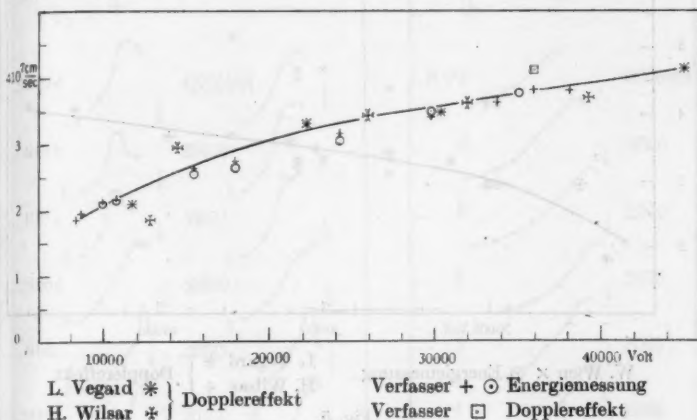


Fig. 4.

Man sieht daraus, daß die Abweichungen zwischen den Energiemessungen und Schwärzungsmessungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Nur haben L. Vegard und H. Wilsar bei ihrer Versuchsanordnung weniger schnelle Atome gehabt, als ich bei den Energiemessungen.

Die Unterschiede zwischen den Resultaten von W. Wien¹⁾ und H. Wilsar kann man dadurch erklären, daß die Lage des Schwärzungsmaximums der bewegten Linie bei den Versuchen von H. Wilsar den langsamen Atomen, die Lage des Energiemaximums bei den Versuchen von W. Wien den schnellen Atomen entspricht.

In der Fig. 5 bedeuten die *-Sterne die Geschwindigkeiten der maximalen Schwärzung aus den Versuchen von H. Wilsar, *-Sterne die Geschwindigkeiten aus den Versuchen von L. Vegard. Die Kreuze entsprechen den Ge-

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**, p. 871. 1910.

schwindigkeiten der Energiemaxima in magnetischen Spektren von W. Wien. Die Kreise sind durch Division mit $\sqrt{2}$ aus den Kreuzen entstanden. Die Abszissen sind die Entladungsspannungen.

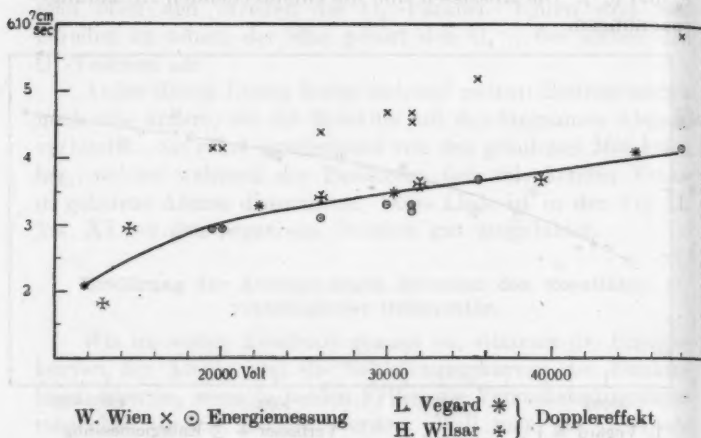


Fig. 5.

Man sieht aus diesen Kurven, daß die aus dem Dopplereffekt und aus den Ablenkungsversuchen berechneten Werte der Geschwindigkeiten im Verhältnis $1 : \sqrt{2}$ zueinander stehen.

Berechnet man aus den Energiekurven die Teilchenzahlkurven, so verschiebt sich das Maximum nach kleineren Geschwindigkeiten. In den Figg. 6, 7 und 8 sind die aus den Energiekurven von W. Wien berechneten Teilchenzahlkurven wiedergegeben. Die Abszissen sind Geschwindigkeiten in 10^7 cm/sec. Die Numerierung der Kurven ist dieselbe, wie in der Abhandlung von W. Wien. Die Pfeile nach unten zeigen die Stellen der maximalen Schwärzungen, die Pfeile nach oben die Stellen der maximalen Geschwindigkeiten in den Schwärzungskurven von H. Wilsar.

Die Kurven der Fig. 6 sind aus den Energiemessungen im elektrischen Spektrum, die übrigen im magnetischen Spektrum berechnet. Bei den letzteren ist zu berücksichtigen, daß die Energie der Moleküle auf der Seite der größeren

ekten
2 aus
lungs-

Geschwindigkeiten mitgemessen wird. Dadurch erhalten diese Kurven eine Verlängerung nach links.

Die Kurven der Figg. 6 und 7 unterscheiden sich von denen der Fig. 8 dadurch, daß der Weg, den die Teilchen

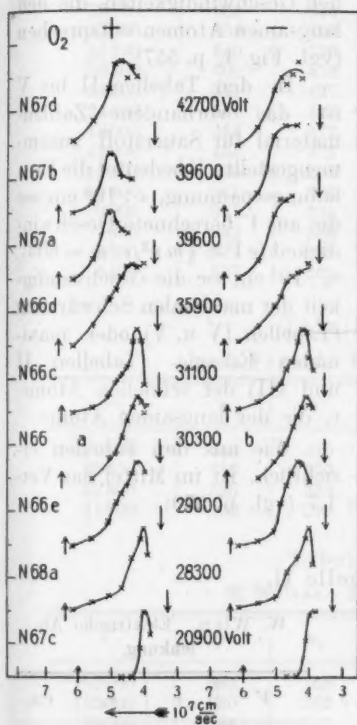


Fig. 6.

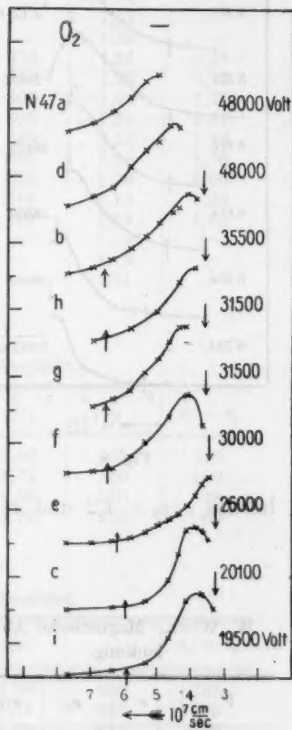


Fig. 7.

durchlaufen, ehe sie das Thermoelement treffen, bei den ersteren um etwa 10 bzw. 14 cm länger ist.

Aus diesen Kurven kann man schließen, daß das Teilchenzahlmaximum in den Kurven der Fig. 8 bei den langsamen Atomen, in den Kurven der Figg. 6 und 7 zwischen langsamen und schnellen Atomen liegt. Aus den Kurven der Fig. 5 haben

wir geschlossen, daß das Energiemaximum bei den schnellen Atomen liegt.

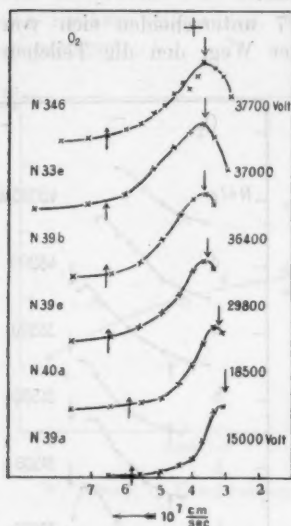


Fig. 8.

In den Versuchen von H. Wilsar und L. Vegard liegen die Schwärzungsmaxima bei den Geschwindigkeiten, die den langsamen Atomen entsprechen (vgl. Fig. 4, p. 557).

In den Tabellen II bis V ist das vorhandene Zahlenmaterial für Sauerstoff zusammengestellt. V bedeutet die Entladungsspannung, $v \cdot 10^5$ cm/sec die aus V berechnete Geschwindigkeit ($eV = \frac{1}{2}mv^2$, $e/m = 603$), $v_b \cdot 10^5$ cm/sec die Geschwindigkeit der maximalen Schwärzung (Tabellen IV u. V) oder maximalen Energie (Tabellen II und III) der schnellen Atome, v_c die der langsamen Atome.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist im Mittel das Verhältnis $v/v_b = 1,2$ und $v/v_c = 1,7$ (vgl. p. 570).

Tabelle II.

W. Wien. Magnetische Ablenkung.

V	v	v_b	v/v_b
48000	760	584	1,30
48000	760	584	1,30
35500	653	518	1,26
31500	614	467	1,31
31500	614	453	1,35
30000	600	467	1,29
26000	558	438	1,27
20100	491	413	1,19
19500	483	413	1,19

W. Wien. Elektrische Ablenkung.

V	v	v_b	v/v_b
42700	705	505	1,40
42700	705	485	1,45
39600	690	505	1,37
39600	690	505	1,37
35900	658	468	1,40
31100	610	438	1,39
30300	604	425	1,42
29400	594	438	1,36
20900	500	400	1,25

Tabelle III.

Verfasser. Magnetische Ablenkung.

V	v	v_b	v_c	v/v_b	v/v_c
38100	675	544	—	1,24	—
36000	660	544	—	1,21	—
33800	638	507	—	1,26	—
35100	650	526	375	1,24	1,73
29800	600	476	350	1,26	1,72
24300	541	437	305	1,24	1,77
24300	541	437	305	1,24	1,77
18000	465	372	265	1,25	1,76
18000	465	372	265	1,25	1,76
15500	430	363	255	1,19	1,69
10800	361	305	215	1,19	1,68
10000	347	294	210	1,18	1,65
9800	343	288	—	1,19	—
8700	323	273	—	1,18	—
8400	317	263	—	1,21	—

Tabelle IV.

L. Vegard. Dopplereffekt.

V	v	v_c	v/v_c	v_d	$v_d - v_c$
45000	740	410	1,80	520	110
30400	610	350	1,74	450	100
22300	520	330	1,58	370	40
11800	360	210	1,71	270	60

Tabelle V.

H. Wilsar. Dopplereffekt.

V	v	v_c	v/v_c	v_d	$v_d - v_c$
39000	684	368	1,86	660	282
32000	620	362	1,71	660	298
26000	561	343	1,64	613	270
14500	417	294	1,42	564	270
12900	393	186	2,11	428	242

v_d ist die aus dem Dopplereffekt gefundene maximale Geschwindigkeit. Die Differenz $v_d - v_c$ gibt ein Maß für die Breite des Dopplerstreifens.

Wie L. Vegard angibt, war bei seinen Versuchsbedingungen die bewegte Sauerstofflinie nur wenig breiter als die ruhende. Die Differenz $v_d - v_c$ in der Tabelle IV gibt

deshalb die halbe Breite eines Geschwindigkeitsintervalls. Da diese Differenz in der Tabelle V etwa dreimal größer ist als in der Tabelle IV, so umfaßt die bewegte Linie bei den Versuchsbedingungen von H. Wilsar wenigstens zwei Geschwindigkeitsintervalle. H. Wilsar hat mehr schnelle Atome wie L. Vegard gehabt.

Da in der Tabelle V die Werte v_d größer als v sind, so muß man annehmen, daß bei den Versuchsbedingungen von H. Wilsar auch eine geringe Anzahl von doppelt geladenen Atomen vorhanden war, was nach den Versuchen von J. J. Thomson sehr wahrscheinlich erscheint. Um die doppelt geladenen Teilchen einwandfrei nachzuweisen, müßte man allerdings von den Werten v_d noch die halbe Breite der ruhenden Linie abziehen.

Die Träger der Funken- und Serienlinien.

J. Stark¹⁾ unterscheidet im Sauerstoffspektrum sechs Arten von Linien: das erste und das zweite Bogenspektrum (Serienlinien), die scharfen und unscharfen Funkenlinien, das positive und das negative Bandenspektrum.

Die Funkenlinien treten in der negativen Glimmschicht intensiv auf und haben in der positiven Säule nur geringe Intensität.

Dagegen zeigt die positive Säule in überwiegender Intensität die Bogenlinien.

Das Licht der Kanalstrahlen nimmt die mittlere Stellung ein, man bekommt gleichzeitig die Bogen- und Funkenlinien und zwar sind die Bogenlinien im Verhältnis zu den Funkenlinien viel intensiver als in der negativen Glimmschicht.

Auch in bezug auf den Dopplereffekt unterscheiden sich die Funken- und die Serienlinien voneinander. Bei den Bogenlinien ist die maximale Geschwindigkeit im bewegten Streifen kleiner als bei den Funkenlinien. Auch ist der Abstand des Schwärzungsmaximums der bewegten Intensität von der ruhenden Linie bei den Bogenlinien kleiner.

Läßt man den O_2 -Strahl in He-Atmosphäre statt in O_2 verlaufen und steigert man gleichzeitig die Entladungsspannung, so nimmt sowohl die bewegte wie die ruhende

1) J. Stark, *Physik. Zeitschr.* **14**, p. 102. 1913; J. Stark, G. Wendt u. H. Kirschbaum, *Physik. Zeitschr.* **14**, p. 770. 1913.

Intensität der Funkenlinien zu. Die Bogenlinien verhalten sich umgekehrt.

Das Schwärzungsmaximum (vgl. Fig. 9, p. 564) der Funkenlinien liegt bei den langsamen Teilchen im Falle, daß die O_2 -Strahlen in O_2 -Atmosphäre verlaufen, und bei den schnellen Teilchen, im Falle daß die O_2 -Strahlen in He-Atmosphäre verlaufen.

Um das vorliegende Beobachtungsmaterial deuten zu können, stellt J. Stark folgende Hypothesen auf.

Die Träger des ersten Bogen(Serien-)spektrums sind die positiven einwertigen O_2 -Moleküle.

Die Träger der Funkenlinien sind die positiv geladenen Atome.

Die langsamen Kanal- und Kathodenstrahlen vermögen die O_2 -Moleküle durch ihren Stoß unter gleichzeitiger Ionisation zur Linienemission anzuregen.

Die schnellen Kanal- und Kathodenstrahlen dissoziieren die O_2 -Moleküle beim Stoß in einzelne Atome.

Die Hypothese, daß die Träger der Serienlinien die Moleküle, die Träger der Funkenlinien die Atome sind, findet in den oben beschriebenen Resultaten über die Energieverteilung im Sauerstoffkanalstrahl seine Bestätigung, wenn wir annehmen, daß die Anwesenheit von He auf die O_2 -Strahlen eine ähnliche Wirkung hat, wie die Anwesenheit von H_2 .

Den Unterschieden zwischen Serien- und Funkenlinien kann man die Unterschiede zwischen Molekül- und Atomstrahlen gegenüberstellen.

Die Moleküle haben geringere maximale Geschwindigkeit als die Atome.

Das Energiemaximum der Moleküle liegt bei geringerer Geschwindigkeit als das Maximum der schnellen Atome.

Durch die Erhöhung der Entladungsspannung werden die Moleküle relativ schwächer.

Die Anwesenheit von H_2 verringert die Anzahl der O_2 -Moleküle.

Die Anwesenheit von H_2 verstärkt die schnellen Atome, da die meisten Moleküle, aus welchen an der Kathode die langsamen Atome entstehen, schon im Entladungsraum durch schnelle H_2 -Strahlen in einzelne Atome dissoziiert werden. Die neu entstandenen Atome werden durch den Kathodenfall

beschleunigt. Auch diejenigen Moleküle, die in den Beobachtungsraum unzerlegt gelangen, werden in H_2 -Atmosphäre weniger dissoziiert als in O_2 -Atmosphäre. Dadurch wird die Anzahl der langsamen Atome verringert.

Fig. 9 gibt die Schwärzungskurve für eine Funkenlinie nach J. Stark und H. Kirschbaum¹⁾ für den Fall, daß O-Strahlen in O_2 -Atmosphäre und in He-Atmosphäre verlaufen wieder.

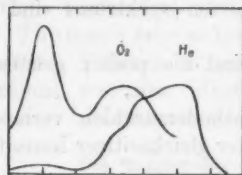


Fig. 9.

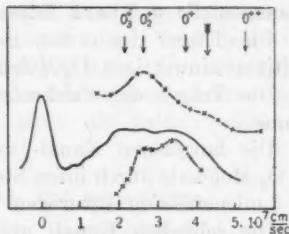


Fig. 10.

Man sieht, daß Anwesenheit von He die schnellen Teilchen verstärkt (vgl. Radiogramm Figg. 12 und 13, Taf. XI).

Die Atomstrahlen haben zwei Geschwindigkeitsintervalle. Die Funkenlinien haben bei den Versuchen von J. Stark drei, bei den Versuchen von H. Wilsar zwei Geschwindigkeitsintervalle. Die Molekülstrahlen haben nur ein Geschwindigkeitsintervall.

In der Fig. 10 sind die Schwärzungskurven für die Funkenlinie von H. Wilsar (die obere), die von J. Stark (die mittlere) und die Energiekurve für Atomstrahlen vom Verfasser zusammengestellt. Die kleinen Pfeile zeigen die aus der Kurve Fig. 11, Arbeit A berechneten Geschwindigkeiten der Energiemaxima der O^+ -Teilchen im Falle, daß sie vor der Kathode als O_3^+ , O_2^+ , O^+ und O^{++} beschleunigt wurden. Der große Pfeil zeigt die aus der Gleichung $eV = \frac{1}{2}mv^2$ ($e/m = 603$) berechnete Geschwindigkeit.

Man sieht, daß bei den Energiemessungen die schnellen, bei den Versuchen von H. Wilsar die langsamen Atome überwiegen. Das läßt sich dadurch erklären, daß bei den Energiemessungen der Druck im Beobachtungsraum viel geringer ist

1) J. Stark u. H. Kirschbaum, Physik. Zeitschr. 14. p. 433. 1913.

als bei der Beobachtung des Dopplereffekts. Im letzten Falle wird die Zahl der durch die Stöße dissoziierten Moleküle größer. Die Schwärzungskurve von J. Stark entspricht den O-Strahlen in He-Atmosphäre, wodurch, wie oben gezeigt ist, die schnellen Atome mehr zur Geltung kommen.

Die Energiemessungen im magnetischen Spektrum sind nicht geeignet, um das Vorhandensein der O⁺-Teilchen, die als O⁺⁺-Teilchen beschleunigt sind, nachzuweisen, weil sie mit O₂⁺-Teilchen zusammenfallen. Aus den beiden Schwärzungskurven der Fig. 10 folgt, daß solche Teilchen nur in ganz geringer Anzahl vorhanden sein können, was mit den Resultaten von J. J. Thomson¹⁾ im Einklang steht. Sie sind sogar für die Erklärung der Schwärzungskurve ganz entbehrlich, da die Schwärzung rechts vom großen Pfeil schmaler als die halbe ruhende Linie ist.

Die Breite der bewegten Linien und die Länge der elektromagnetischen Parabeln.

Wie aus den Energiekurven und Schwärzungskurven übereinstimmend hervorgeht (vgl. Tab. II, III, IV u. V, p. 560 u. 561), durchlaufen die meisten Teilchen nicht den ganzen Kathodenfall im geladenen Zustande. Die Geschwindigkeiten, die den Energie- und Schwärzungsmaximis entsprechen, sind um etwa 20 Proz. kleiner, als die aus der Gleichung $eV = \frac{1}{2}mv^2$ berechneten.

Nun sind aber die einzelnen Energiestreifen nicht homogen, sondern umfassen ein bestimmtes Geschwindigkeitsintervall von dem Energiemaximum nach größeren und kleineren Werten hin. Die Größe dieses Intervalls, die aus der Fig. 17, Arbeit A schätzungsweise bestimmt werden kann, läßt die Möglichkeit zu, daß eine geringe Anzahl der Teilchen den ganzen Kathodenfall im geladenen Zustande durchlaufen hat.

Man könnte erwarten, daß auch auf der anderen Seite des Maximums Teilchen von verschiedenen Geschwindigkeiten bis Null vorhanden sein werden. Das ist aber nicht der Fall. Die Teilchenzahlkurven (Arbeit A, p. 556) zeigen einen steilen Abfall nach der Seite der kleinen Geschwindigkeiten, und unter einer bestimmten Geschwindigkeit sind

1) J. J. Thomson, Rays of positive electricity. p. 53. 1913.

Teilchen in merklicher Anzahl nicht mehr vorhanden. Dasselbe ist von J. Stark¹⁾ für den Dopplerstreifen beobachtet worden.

Eine solche Geschwindigkeitsverteilung läßt sich durch die Annahme²⁾ erklären, daß auch vor der Kathode Umladungen stattfinden und daß die Anzahl dieser Umladungen mit wachsender Geschwindigkeit rasch abnimmt.

Nach den Versuchen von A. Wehnelt³⁾ kann man annehmen, daß die Teilchen in der Hauptsache aus dem Anfang der negativen Schicht stammen.

Die positiven Teilchen werden durch den Kathodenfall in den Dunkelraum gezogen und erhalten im Anfang eine kleine Geschwindigkeit gegen die Kathode. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen den ganzen Kathodenfall in geladenem Zustande durchläuft, ist zwar gering, sie ist aber viel größer als die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen eine größere Strecke in ungeladenem Zustande durchläuft, da die Geschwindigkeit der geladenen Teilchen fortwährend zunimmt. Zwischen den beiden extremen Fällen liegt der wahrscheinlichste, daß die Teilchen nur einen bestimmten Bruchteil des ganzen Kathodenfalls in geladenem Zustande durchlaufen.

Die Resultate der elektromagnetischen und der spektralen Analyse lassen sich auch in bezug auf die Breite des Geschwindigkeitsintervalls miteinander vergleichen.

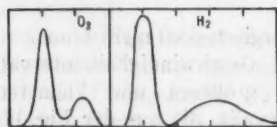


Fig. 11.

In der Fig. 11 sind die Schwärzungskurven für O_2 und H_2 nach L. Vegard⁴⁾ wiedergegeben. Die Breite der bewegten Intensität für H_2 ist etwa viermal größer als für O_2 . Wie wir oben gesehen haben (vgl. p. 562), um-

faßt die Breite der bewegten Intensität für O_2 in den Versuchen von L. Vegard nur ein Geschwindigkeitsintervall. Die bewegte Sauerstofflinie ist nur wenig breiter als die ruhende.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 28. p. 982. 1909.

2) J. Koenigsberger u. Kutschewski, Ann. d. Phys. 37. p. 218. 1912.

3) A. Wehnelt, Wied. Ann. 67. p. 421. 1899.

4) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. p. 625. 1913.

Die Fig. 15a, Taf. XII gibt die vergrößerte Photographie der Hg-Linie 4358A mit ihrem Dopplereffekt und Fig. 15 die Hg-Parabel. Beide sind mit derselben Versuchsanordnung in H₂-Atmosphäre aufgenommen. Man sieht, daß die ruhende und die bewegte Hg-Linie gleich breit sind.

Aus diesen Beispielen kann man schließen, daß je kleiner das Atomgewicht, desto breiter die bewegte Linie ist. Dabei muß man natürlich nur diejenigen Linien vergleichen, die nur einen Geschwindigkeitsbereich umfassen.

Betrachtet man die elektromagnetischen Photogramme für H₂, O₂ und Hg (z. B. Fig. 9, Taf. X, Figg. 15 und 16, Taf. XII), so sieht man, wenn man nur die Parabeln von gleicher Intensität in Betracht zieht, daß nicht nur die Anfänge (Köpfe) der sämtlichen Parabelbögen, sondern auch ihre spitzen Enden entsprechend auf derselben vertikalen Linie liegen. Bei geringen magnetischen Ablenkungen sind die sämtlichen Parabelbögen unabhängig vom Atomgewicht gleich lang.

Der scheinbare Widerspruch zwischen den Resultaten der elektromagnetischen und der spektralen Analyse läßt sich durch folgende Überlegung erklären.

Es sei y die elektrische Ablenkung

$$y = \frac{e B}{m v^2}$$

und Δy die Differenz zwischen dem Anfang und Ende des Parabelbogens. Da Δy für alle Teilchen die gleiche Größe hat, so muß auch dy von e/m unabhängig sein. Nehmen wir z. B. die Ionenarten H⁺ (m_H, v_H) und O⁺ (m_O, v_O), dann ist

$$\begin{aligned} y &= \frac{e B}{m_H v_H^2} = \frac{e B}{m_O v_O^2} \\ - \frac{dy}{y} &= \frac{2 dv_H}{v_H} = \frac{2 dv_O}{v_O} \\ \frac{dv_H}{dv_O} &= \frac{v_H}{v_O} = \sqrt{\frac{m_O}{m_H}} = 4. \end{aligned}$$

Die korrespondierenden Geschwindigkeitsbereiche sind den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten umgekehrt proportional. Der Dopplerstreifen für H₂ ist viermal breiter als der für O₂, der Hg-Streifen ist schmaler als der O₂-Streifen.

Der Unterschied in der Breite der bewegten Linien für O_2 und H_2 entsteht dadurch, daß eine prozentual gleiche Anzahl der O_2 - und H_2 -Teilchen einen bestimmten Bruchteil des ganzen Kathodenfalles durchläuft.

Haben wir Teilchen von verschiedenen Atomgewichten, so ist die Breite eines Geschwindigkeitsintervalls für verschiedene Teilchen verschieden, die Breite eines Energieintervalls für alle Teilchen gleich. Nimmt man als Abszissen nicht die Geschwindigkeiten (v), sondern $v\sqrt{m}$, so müssen solche Energiekurven vom Atomgewicht unabhängig sein.

Berechnen wir die E_v -Kurven für O_2 und H_2 bei gleicher Entladungsspannung, so müssen die letzteren ein viermal breiteres Geschwindigkeitsintervall umfassen.

W. Wien hat die Energiekurven für O_2 und H_2 aufgenommen, wobei auch das magnetische Feld genau gemessen wurde. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die Geschwindigkeiten der O_2 - und H_2 -Teilchen zu berechnen und miteinander zu vergleichen. Ich habe aus diesen Messungen die E_v -Kurven berechnet. Einige davon sind in den Figg. 12, 13 und 14

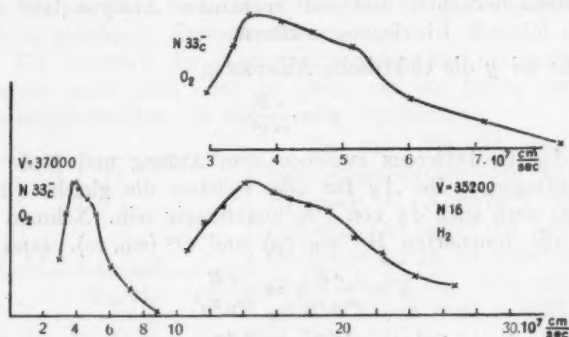


Fig. 12.

wiedergegeben. Die Numerierung der Kurven ist dieselbe wie in der Abhandlung von W. Wien. In jeder Figur ist eine O_2 - und eine H_2 -Kurve nebeneinander in demselben Geschwindigkeitsmaßstab aufgetragen. Oben ist dieselbe O_2 -Kurve nochmals in viermal größerem Abszissenmaßstab ($v\sqrt{m}$) gezeichnet. Man sieht daraus, daß die Energiekurven ebenso wie die Dopplerstreifen für H_2 viermal breiter als für O_2 sind.

Auch liegt das Maximum für H_2 bei viermal größerer Geschwindigkeit. Diese Kurven umfassen ein doppeltes Geschwindigkeitsintervall und entsprechen den Atomen. Dagegen umfassen die Schwärzungskurven der Fig. 11 nur ein

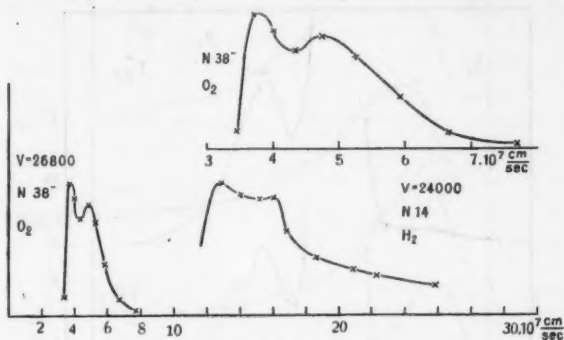


Fig. 13.

Geschwindigkeitsintervall. Da die H_2 -Kurven eine geringere Dispersion im magnetischen Spektrum haben als die O_2 -Kurven, so wird die Verbreiterung teilweise auch durch die Unreinheit des Spektrums bedingt.

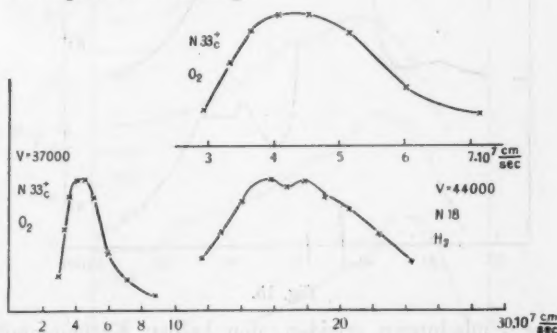


Fig. 14.

In der Arbeit A, p. 553 ist gezeigt worden, daß das Geschwindigkeitsintervall eines Energiestreifens mit der Erhöhung der Entladungsspannung breiter wird. Die oben erwähnte Vorstellung über den Umladungsvorgang vor der

Kathode erklärt auch dieses Resultat. Die Teilchen, welche keine Umladungen erfahren, erhalten die Geschwindigkeit v , die dem ganzen Kathodenfall V ($eV = \frac{1}{2} m v^2$) entspricht. Nehmen wir an¹⁾, daß die Teilchen, welche eine sehr große

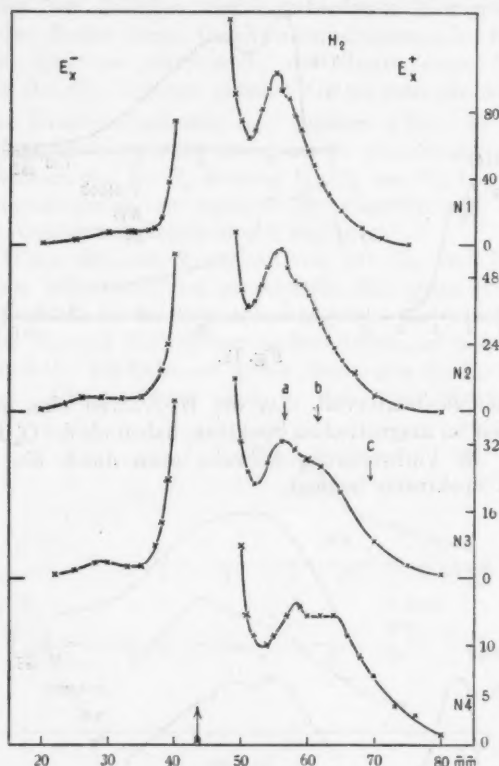


Fig. 15.

Zahl der Umladungen erleiden, den halben Kathodenfall im geladenen, den halben im nichtgeladenen Zustand durchlaufen, so erhalten sie die Geschwindigkeit $v_1 = 0,71 v$. Das Geschwindigkeitsintervall umfaßt somit $0,29 v$ und wächst

1) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ann. d. Phys. 37. p. 219. 1912.

mit der Entladungsspannung. Das Energiemaximum liegt, wie oben gezeigt, bei 0,88 v, ungefähr in der Mitte zwischen v und 0,71 v.

Fig. 17.

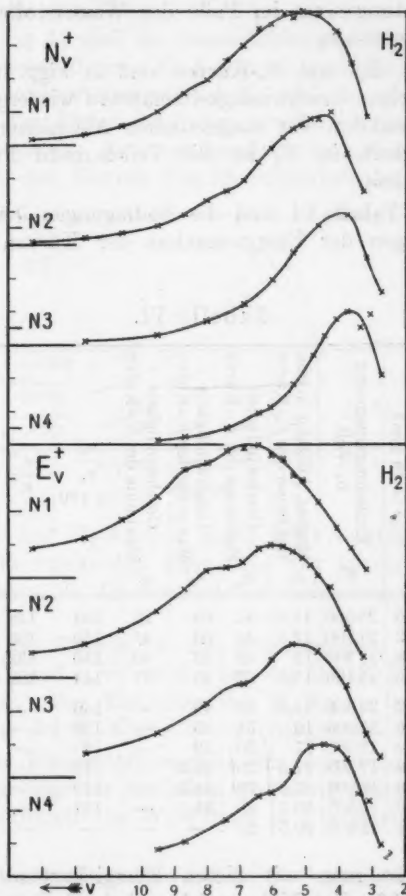
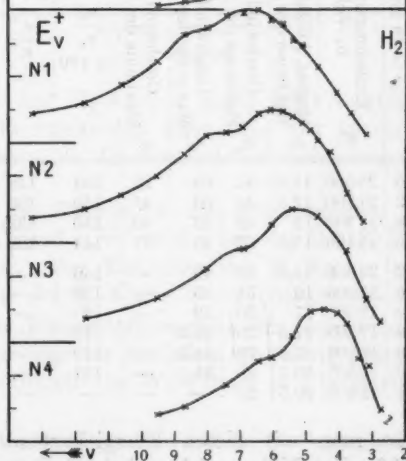


Fig. 16.



Energiemessungen an Wasserstoffkanalstrahlen.

Die Energiemessungen im magnetischen Spektrum der Wasserstoffkanalstrahlen sind mit derselben Versuchsanordnung wie die der Sauerstoffkanalstrahlen und unmittelbar

nach diesen gemacht worden. Nur sind die Röhren U und U_1 (Arbeit A, Fig. 2, p. 527) mit CO_2 + Acetonmischung gekühlt, was für Sauerstoff nicht der Fall war. Auch sind die Drucke im Beobachtungsraum im Falle des Wasserstoffs etwa fünfmal größer gewesen.

Die E_x -, E_e - und N_e -Kurven sind in Figg. 15, 16 und 17 im willkürlichen Geschwindigkeitsmaßstab wiedergegeben. In E_x ist E Funktion der magnetischen Ablenkung, in E_e der Geschwindigkeit, in N_e ist die Teilchenzahl Funktion der Geschwindigkeit.

In der Tabelle VI sind die Bedingungen der Entladung und die Lagen der Energiemaxima der Kurven zusammengestellt.

Tabelle VI.

Nr. der Energiekurve	Druck im Beobachtungsraum in mm Hg	Funkenstrecke in mm ($r = 19$ mm)	Entladungsspannung in Volt	Magnet. Ablenk. in mm Maximum der E_x -Kurve	Geschwindigkeit Maximum der E_x -Kurve	Geschwindigkeit Maximum der E_e -Kurve	Geschwindigkeit Maximum der N_e -Kurve	$\frac{v_b}{v_a} \times 100$	$\frac{r_c'}{v_c'}$	$\frac{v_a}{v_c'}$	$x_a \sqrt{V} \cdot \text{Const.}$
1	0,002)	7,5	25500	11,5	44	68	53	154	128	83	107
2	20	6,2	21700	12,5	40	60	45	150	133	89	107
3	23	4,8	17300	13	38	53	40	140	132	95	100
4	25	3,5	13100	15,5	32	45	37	141	122	87	103
5	22	7,2	24000	14,5	35	49	—	140	—	—	100
6	23	6,0	21000	16	31	43	—	139	—	—	103
7	23	5,0	18000	17	30	39	—	130	—	—	101
8	—	4,8	17300	17,5	29	34,5	—	119	—	—	102
9	26	4,6	16700	17,5	29	34,5	—	119	—	—	100
10	27	3,6	13600	19,5	26	34	—	131	—	—	100
11	28	3,4	12800	20,5	25	—	—	—	—	—	103

Vergleicht man mit diesen Energiekurven das Radiogramm Fig. 16, Taf. XII, welches bei ähnlichen Versuchsbedingungen gemacht ist, so sieht man, daß das Energiemaximum der E_x -Kurve den Molekülen entspricht. Das Atommaximum erscheint nicht getrennt wie bei Sauerstoff, was durch den höheren Druck im Beobachtungsraum erklärt

werden kann. Will man die Energieverteilung des Wasserstoffs mit der des Sauerstoffs vergleichen, so muß man auch diejenige O_2 -Kurve nehmen, die bei höheren Drucken aufgenommen ist.

In der Fig. 18 sind die Sauerstoffkurven (E_v) Nr. 8 u. 14 und die Wasserstoffkurve Nr. 4 zusammengestellt. Man sieht, daß die Energieverteilungen bei H_2 und O_2 gleich werden, wenn man den Unterschied der Drücke im Beobachtungsraum berücksichtigt. Es ist zu beachten, daß der Geschwindigkeitsmaßstab der Kurven Fig. 18 willkürlich so gewählt ist,

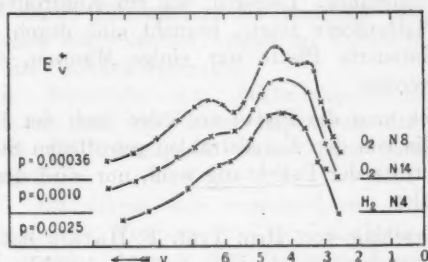


Fig. 18.

daß die O_2 - und H_2 -Kurven gleich breit werden. Über die Breite der Energiekurven kann man aus meinen Versuchen nichts schließen, da die Magnetfelder nicht ausgemessen sind (vgl. p. 568).

Die in der Tabelle VI zusammengestellten Verhältnisse v_b'/v_a , v_b'/v_c'' und v_a/v_c'' sind denen der Tabelle III, Arbeit A, p. 558 analog. Das Maximum der E_v -Kurve liegt bei den schnellen, das der N_v -Kurve bei den langsamen Atomen.

Auch für Wasserstoff wachsen die Geschwindigkeiten der Quadratwurzel aus der Entladungsspannung proportional, was mit den Resultaten von W. Wien¹⁾ in Übereinstimmung ist.

Wirkung der Kanalstrahlen auf die photographische Platte.

Die von den Kanalstrahlen getroffenen Stellen der photographischen Platte zeigen nach der Entwicklung bei einer kurzen Expositionsdauer nur eine diffuse Schwärzung. Ver-

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**, p. 871. 1910.

größert man stufenweise die Expositionszeiten, so wird die Schwärzung erst etwas stärker, dann wieder schwächer, dann verschwindet sie ganz und die getroffenen Stellen der Platte werden im reflektierten Lichte sichtbar. Vergrößert man noch mehr die Expositionsdauer, so tritt eine Art Solarisation ein, die getroffenen Stellen bleiben beim Entwickeln weiß auf schwarzem Grunde. Diese Erscheinung ist aber von der Lichtsolarisation ganz verschieden. Fixiert man die den Kanalstrahlen exponierte und dann entwickelte Platte, so bedarf es mehrerer Stunden, um die weißen Stellen durchsichtig zu bekommen. Dagegen, wie ein Kontrollversuch mit derselben Plattensorte zeigte, braucht eine durch die Lichtwirkung solarisierte Platte nur einige Minuten, um durchsichtig zu werden.

Belichtet man die Platte vor oder nach der Exposition, so bleiben die von den Kanalstrahlen getroffenen Stellen beim Entwickeln trotz der Belichtung weiß, nur wird der schwarze Grund dunkler.

Auf Vorschlag von Hrn. Prof. F. Harms habe ich den folgenden Versuch gemacht. Eine den Kanalstrahlen exponierte Platte wird zuerst in ein Fixierbad gelegt. Die getroffenen Stellen bleiben weiß, die ganze Platte wird durchsichtig. Dann wird die Platte in den Entwickler gelegt und belichtet. Dann nochmals fixiert. Man bekommt scharfe dunkle Streifen an den getroffenen Stellen. Die so behandelte Platte ist in der Fig. 17, Taf. XII reproduziert. Die Versuchsbedingungen sind denen der Platte Fig. 4, Taf. IX gleich. Man sieht aus dem Vergleich der beiden Figuren, daß man mit dieser Behandlungsweise größere Kontraste bekommt. Die Einzelheiten dagegen kommen nicht zum Vorschein. Bei geeigneter Wahl der Expositionszeit und der Dauer des ersten Fixierens kann man ganz schmale Streifen an den Stellen der Energie-maxima bekommen. Zum Zwecke der genauen Ausmessung der Ablenkungen sind solche Platten sehr geeignet.

Die hier beschriebenen Versuche können dadurch erklärt werden, daß die von Kanalstrahlen getroffenen Stellen der Platte für den Entwickler und das Fixierbad undurchdringlich werden.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es sind die Teilchen von denselben Geschwindigkeiten, die durch das magnetische und elektrische Feld abgelenkt werden und die bewegte Linie im Dopplereffekt emittieren.

2. Erhöhung des Druckes im Beobachtungsraum vergrößert die Anzahl der langsamen Atome auf Kosten der Moleküle.

3. Anwesenheit von Wasserstoff verringert die Anzahl der langsamen Atome und der Moleküle.

Die Resultate 2 und 3 lassen sich dadurch erklären, daß die Atome durch Dissoziation der Moleküle entstehen, und zwar entstehen die schnellen Atome im Entladungsraum, die langsamen im Beobachtungsraum.

4. Die Resultate der elektromagnetischen Analyse sprechen dafür, daß im Sauerstoffspektrum die Träger der Funkenlinien die Atome, die Träger der Serienlinien die Moleküle sind.

5. Bei den Gasen von verschiedenen Atomgewichten findet der gleiche Vorgang vor der Kathode statt: eine prozentual gleiche Anzahl der Teilchen durchläuft jeden bestimmten Bruchteil des ganzen Kathodenfalles. Verschiedene Teilchen umfassen die gleichen Energiebereiche, aber verschiedene Geschwindigkeitsbereiche. Die Folge davon ist, daß die Breiten der bewegten Linien im Dopplereffekt den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten umgekehrt proportional sind.

Hrn. Geheimrat W. Wien möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein dauerndes Interesse auf das wärmste danken.

Die Spektralaufnahmen und Energiemessungen sind im Physikalischen Institut in Würzburg gemacht worden. Hr. Professor Dr. F. Harms und Hr. Privatdozent Dr. H. Rau bin ich für zahlreiche Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Die elektromagnetischen Radiogramme sind im Physikalischen Institut des Polytechnikums in Zürich gemacht worden. Dem stellvertretenden Leiter des Instituts, Hr. Privatdozent Dr. A. Piccard, bin ich für Überlassung der reichen Mittel des Instituts sowie für zahlreiche Ratschläge während der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Nachtrag.

Hr. Professor J. Stark hat mich brieflich darauf aufmerksam gemacht, daß in meiner Arbeit¹⁾ „Über das magnetische Spektrum der Sauerstoffkanalstrahlen“ der Nachweis nicht geführt ist, daß die α -Parabel Fig. 3, Tafel VII den einfach geladenen Sauerstoffatomen entspricht und nicht den doppelt geladenen. Das zweite Geschwindigkeitsintervall könnte bei dieser Voraussetzung dadurch erklärt werden, daß die ursprünglich einfach geladenen Atome erst hinter der Kathode die doppelte Ladung erhalten haben.

Durch diesen Hinweis veranlaßt, habe ich gleichzeitig auf einer Platte die Sauerstoff- und Wasserstoffparabeln aufgenommen (Fig. 16, Taf. XII). Da nach Versuchen von J. J. Thomson²⁾ doppelt geladene H-Atome nicht vorkommen, so sind die beiden am meisten abgelenkten Streifen H^+ - und H_2^+ -Parabeln. Die O^{++} -Parabel hat das vierfache elektrische Atomgewicht der H_2^+ -Parabel und müßte danach magnetisch nur halb so weit abgelenkt werden wie diese, was nicht der Fall ist.

Der am wenigsten abgelenkte Streifen in der Fig. 16, Taf. XII, gehört Hg an.

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 47. p. 525. 1915.

2) J. J. Thomson, Rays of positive electricity. p. 53. 1913.

(Eingegangen 17. September 1915.)



Fig. 1.

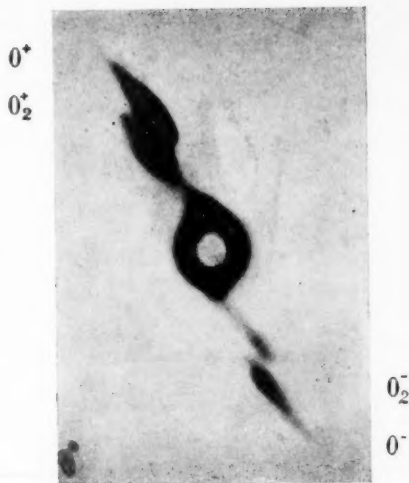


Fig. 2.



Fig. 3.

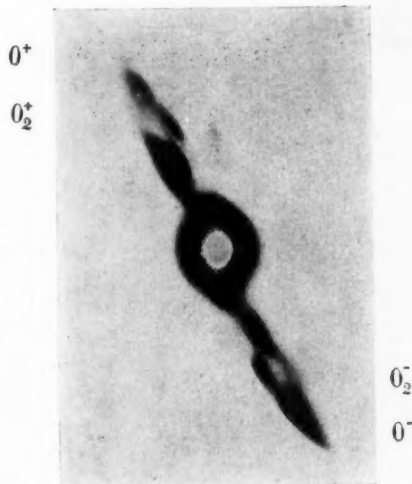


Fig. 4.

1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900

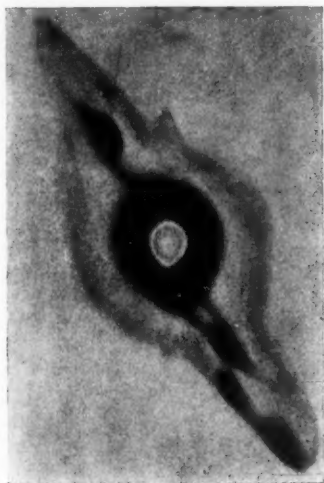


Fig. 5.



Fig. 6.

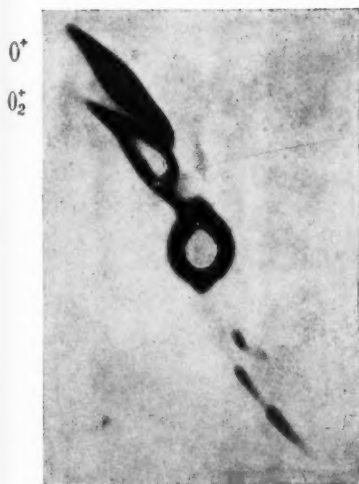


Fig. 7.



Fig. 8.

Fig. 9.



Fig. 10.

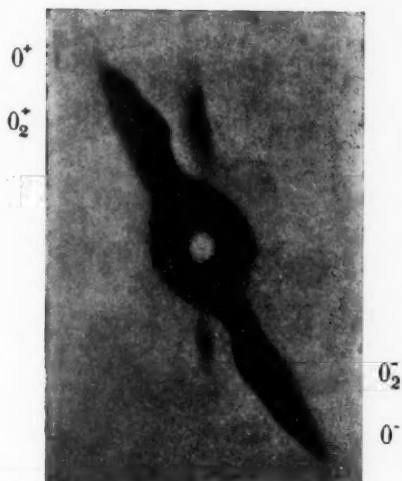


Fig. 11.



Fig. 12.



Fig. 13.

T. Retschinsky.

11

Am

0^+

H_g^+

H^+

H_2^+

0^+

H_g^+

-4358 Hg

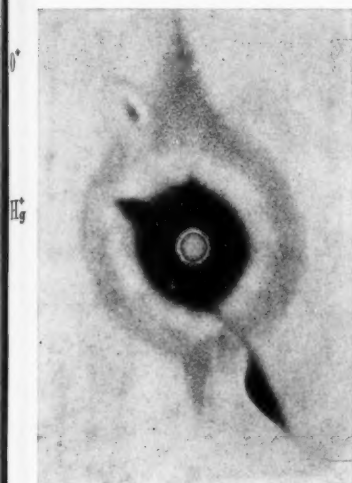


Fig. 14.

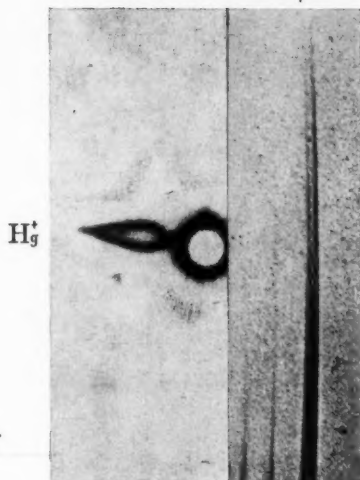


Fig. 15.

Fig. 15 a.



Fig. 16.

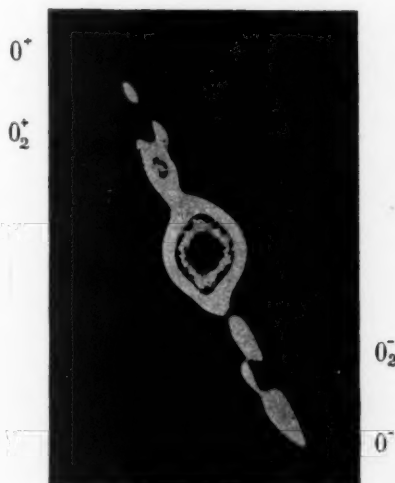


Fig. 17.

T. Retschinsky.



11-105-2

